SCHWINGUNGSANREGUNG UND DISSOZIATION VON H_2- MOLEKÜLEN DURCH STOSS MIT H - ATOMEN

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Siegfried Großmann

aus Quednau

1960

SCHWINGUNGSANREGUNG UND DISSOZIATION VON H_2- MOLEKÜLEN DURCH STOSS MIT H - ATOMEN

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Siegfried Großmann

aus Quednau

1. Referent : Professor Dr. G. LUDWIG

2. Referent : Privatdozent Dr. K. JUST

Tag der mündlichen Prüfung : 26 . Juli 1960

Tag der Promotion : 14. Dez. 1960

Inhaltsverzeichnis

1.		Einleitung	Seite	2
2.		Die Wechselwirkung zwischen drei H-Atomen		
	a)	Die Wellenfunktion des H_3-Systems	"	4
	b)	Der Elektronen-Grundzustand	"	7
	c)	Überblick über das H_3-Potential	"	9
	d)	Potentialansatz für die beiden tiefsten Elektronenterme		12
	e)	Vereinfachtes Ersatzpotential	"	16
3.		Allgemeine Formulierung des H_2-H Stoßproblems	"	22
4.		Der adiabatische Stoß mit klassischer Behandlung der Relativbewegung	"	27
5.		Der Kasten als Molekülmodell	"	37
6.		Quantenmechanische Beschreibung der Relativbewegung		
	a)	Zur Frage der Randbedingungen in der Mehrkanal-Streutheorie	"	48
	b)	Distorted-Waves-Näherung für die Anregung diskreter Molekülzustände	"	54
	c)	Näherungsverfahren für die Partialwellengleichungen	"	60
		1) Bemerkungen zur BAUERschen Näherung	"	60
		2) Die Methode der modified wave numbers	"	61
		3) Näherung mit linearem Potential	"	69
		4) Abschätzung des Wirkungsquerschnitts	"	76
	d)	Distorted waves Näherung im kontinuierlichen Spektrum		79
7.		Diskussion der Ergebnisse		
	a)	Anregung des ersten Schwingungszustandes	"	81
	b)	Der Dissoziationswirkungsquerschnitt	"	87
	Literaturverzeichnis		"	92

1. Einleitung

In dieser Arbeit soll die unelastische Streuung zwischen Wasserstoffmolekülen und Wasserstoffatomen untersucht werden. Dieses spezielle Problem wurde gewählt, weil hier als praktisch einzigem Beispiel Berechnungen des Wechselwirkungspotentials vorliegen.

Aus den relativ guten Rechnungen für einige spezielle Konfigurationen der drei H-Atome wird ein allgemeiner kugelsymmetrischer Ansatz für die beiden tiefsten Potential-Hyperflächen des H_3-Problems abgeleitet. Weder über die Stärke der Kopplung zwischen ihnen noch über die Abweichungen von der Kugelsymmetrie lassen sich beim heutigen Stand unserer Kenntnisse fundierte Aussagen machen. Es wird angenommen, daß die Kopplung schwach sei, so daß das Stoßproblem adiabatisch behandelt werden kann.

Sodann wird die quantenmechanische Behandlung des 3-Körper-Stoßproblems insbesondere hinsichtlich der Randbedingungen diskutiert und im Rahmen der distorted-waves-Näherung der Wirkungsquerschnitt σ_{01} nach verschiedenen Näherungsverfahren für die Partialwellengleichungen untersucht. Die Methode der modified wave numbers (m.w.n.) erweist sich als nur beschränkt gültig und deshalb unbrauchbar. Die Verfahren stimmen untereinander befriedigend überein und ebenfalls mit einem halbklassischen Verfahren. Hier wird die Relativbewegung klassisch ermittelt und das innermolekulare Potential gemäß der Bahnkurve des stoßenden Atoms zeitabhängig. Dieses zeitabhängige innermolekulare Potential vermittelt Übergänge, die nach der DIRACschen Störungsrechnung ausgerechnet werden. Das halbklassische Verfahren zeigt sich als Äquivalent der distorted-waves- (d.w.) Näherung.

Für das Molekülpotential wird ein Kasten als Modell verwendet. Die Übergangs-Matrix-Elemente innerhalb des gesamten Spektrums werden diskutiert, sowie der Einfluß der virtuellen Zustände des Molekülkontinuums auf die Dissoziation.

Schließlich werden diskrete Anregungsprozesse in Abhängigkeit von der Energie, von der Energieübertragung und vom Anregungszustand des Moleküls, sowie Dissoziationsprozesse ohne Drehimpulsänderung als Funktion der Stoßenergie und der Bindungsenergie angegeben. Einige in der Literatur bekannte Ergebnisse werden bestätigt bzw. erweitert. Der Vergleich mit der Schwingungs-Relaxationszeit τ_{01} in O_2 ist befriedigend.

Schließlich werden die Anregungsprozesse in Abhängigkeit von der Energie, von der Linienverbreiterung und vom Anregungszustand des Moleküls, sowie Dissoziationsprozesse ohne Dreikörperstoßterm als Funktion der Stoßenergie und der Bindungsenergie angegeben. Einige in der Literatur bekannte Ergebnisse werden besprochen, ecwa der Der Vergleich mit der Schwingungs-Relaxationszeit τ_{vv} in CO ist befriedigend.

2. Die Wechselwirkung zwischen 3 H-Atomen

a) Die Wellenfunktion des H_3-Systems

Der HAMILTON-Operator H des Gesamtproblems heißt

$$H = T + H_e(\mathcal{R}_i) \tag{1}$$

mit T als kinetischer Energie der drei Kerne an den Orten $\mathcal{R}_i$ und H_e der kinetischen Energie der drei Elektronen i (i kennzeichnet Ort und Spin der Elektronen) , der COULOMBschen Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen , der Elektronen untereinander sowie der Kerne untereinander. Die Wellenfunktion $\phi(i, \mathcal{R}_i)$ sei entwickelt nach den Eigenfuktionen $\psi_\alpha(i, \mathcal{R}_i)$ von H_e zu den Eigenwerten V_α mit den Kernorten als Parametern:

$$H_e \psi_\alpha(i, \mathcal{R}_i) = V_\alpha(\mathcal{R}_i) \psi_\alpha(i, \mathcal{R}_i) \tag{2}$$

Wir betrachten die Kerne als unterscheidbar, berücksichtigen jedoch für die Elektronen das PAULI-Prinzip , d.h. die ψ_α geben eine antisymmetrische Darstellung der Gruppe γ_3 der Elektronenvertauschungen. Die Spinwechselwirkung der Elektronen wird als klein vernachlässigt, so daß der Gesamtspin σ und seine z-Komponente gute Quantenzahlen sind. Für das Stoßproblem H an H_2 ist $\sigma = \frac{1}{2}$ und $\sigma_z = \pm\frac{1}{2}$ in gleichen Anteilen. Wir nehmen die Unabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von σ_z an und betrachten deshalb als Beispiel nur den Fall $\sigma_z = +\frac{1}{2}$.

Der 8-dimensionale 3-Elektronen Spinraum $\mathcal{G}_{1/2} \times \mathcal{G}_{1/2} \times \mathcal{G}_{1/2}$ enthält genau zwei Eigenvektoren zu den gewählten Eigenwerten von Gesamtspin und z-Komponente. Beide werden durch die symmetrische Gruppe miteinander vermischt, so daß der Spinvektor $\mathcal{U}_\alpha$ eines Elektronenzustands aus einem zweidimensionalen Darstellungsraum von γ_3 stammt.

Mit den Eigenvektoren α, β des Elektronenspins , die die Eigenwerte $\pm\frac{1}{2}$ seiner z-Komponente haben, wählen wir als orthogonale Basis des Spinraums

$$U_S = \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) \qquad (3a)$$

$$U_T = \alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha \qquad (3b)$$

U_S eignet sich zur Beschreibung eines Wasserstoffatoms mit dem Elektron 1 und eines Wasserstoffmoleküls mit den Elektronen 2 , 3 im Singulett-Zustand. U_T ist in den Elektronen 2 , 3 symmetrisch und beschreibt hinsichtlich dieser Elektronen einen Triplett-Zustand , d.h. für große Entfernungen von 1 einerseits und 2 , 3 andererseits ein Wasserstoffatom und ein Wasserstoffmolekül im Triplett-Zustand. U_T enthält eine Mischung von Molekülbildung hinsichtlich (1 , 2) sowie (1 , 3).

Die Lösungen $\Psi_\alpha(i, \mathfrak{R}_i)$ der (nicht spinabhängigen) SCHRÖDINGER-Gleichung (2) erfüllen wegen $[H, \tau_3] = 0$ gewisse Symmetriebedingungen. Um das PAULI-Prinzip zu befriedigen, kommen für das vorliegende Problem nur diejenigen Lösungen α in Frage , die eine zweidimensionale Darstellung von τ_3 geben. In diesem Darstellungsraum hat man die Basis $\varphi_{\alpha,S}$, $\varphi_{\alpha,T}$ zu wählen , in der τ_3 die assoziierte Darstellung zu der im Spinraum $\{U_S, U_T\}$ erfährt. Dann lautet

$$\Psi_\alpha(i, \mathfrak{R}_i) = \varphi_{\alpha,S}(i, \mathfrak{R}_i) U_S + \varphi_{\alpha,T}(i, \mathfrak{R}_i) U_T \qquad (4)$$

$$H_e \varphi_{\alpha,\frac{S}{T}} = V_\alpha \varphi_{\alpha,\frac{S}{T}} \qquad (5)$$

Die Wellenfunktion ϕ_t enthält vor dem Stoß nur eine Elektronen-Eigenfunktion Ψ_{α_0} , die ein Wasserstoffmolekül und ein weit davon entferntes Wasserstoffatom beschreibt. Durch die Bewegung der Kerne, d.h. den Operator T , finden während des Stoßes Übergänge zu anderen $\Psi_{\alpha'}$ statt. Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt von der Geschwindigkeit

der Kerne (T) und der Verschiedenheit der Elektronen-Wellenfunktionen "auf dem Stoßwege" ab , wofür man die Lage der Eigenwerte $V_\alpha(\mathcal{R}_i)$ als Anhalt nehmen kann. Nach dem Stoß enthält die Wellenfunktion solche $\Psi_{\alpha'}$, zu denen Übergänge energetisch möglich waren. Alle anderen Elektronenzustände spielen nur als virtuelle Zwischenzustände eine Rolle. Wir lassen sie, wie üblich, im Sinne der BORN-OPPENHEIMER-Näherung weg.

Bei allen praktisch vorkommenden Stoßproblemen zwischen H_2 und H befinden sich zunächst die Reaktionsteilnehmer im Elektronen-Grundzustand, d. h. im Zustand tiefst möglicher Energie $V_0(\mathcal{R}_i)$ mit der Wellenfunktion $\Psi_0(i;\mathcal{R}_i)$. Welche weiteren Elektronenzustände Ψ_α können durch den Stoß angekoppelt werden?

Für 3 weit voneinander entfernte H-Atome a , b , c , gibt es 6 Wellenfunktionen zur tiefsten Energie $V_0 = 3E_0$ (E_0 = Energie des Wasserstoff-Grundzustandes) , nämlich die $P\,a(1)\,b(2)\,c(3)$ wenn $P \in \gamma_3$, $a(1)$ die Wellenfunktion eines Elektrons im Grundzustand um einen Kern an der Stelle a u. s. w. bedeuten. Hieraus kann man zwei verschiedene Darstellungsräume konstruieren , die zum Spinraum assoziiert sind , d. h. der tiefste Eigenwert ist für $|\mathcal{R}_i - \mathcal{R}_j| \to \infty$ zweifach entartet. Die nächsten Eigenwerte liegen um etwa 10 eV höher , treten also erst bei relativen Stoßenergien von $E_{Stoß} \gtrsim$ 10 eV auf , was Temperaturen von $T \gtrsim 60\,000^{\circ}K$ entspricht. (Siehe auch [1])

Die Entartung der beiden tiefsten Terme wird aufgehoben, wenn zwei der Atome näherkommen und das dritte weit entfernt bleibt. Die zugehörigen Wellenfunktionen beschreiben dann jeweils ein Wasserstoffmolekül im $^1\Sigma_g$ bzw. $^3\Sigma_u$ -Zustand und ein weit entferntes Atom. Kommen sich alle drei Atome nahe , dann werden die beiden Terme ihre Lage verändern, im allgemeinen aber verschieden bleiben. Die Spinsituation muß stetig von den Kernorten abhängen. Der "Spincharakter" eines Elektronenzustandes

ändert sich mit der Lage der Kerne.

Für die spezielle Lage der drei Kerne in einem gleichseitigen Dreieck sind die beiden tiefsten Elektronenterme jedoch für alle Seitenlängen s des Dreiecks streng entartet (s. u.) . Da beim Stoß mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit diese spezielle Lage eintreten wird , sind also Übergänge zwischen den beiden tiefsten Elektronenzuständen möglich. Abschätzungen der Übergangswahrscheinlichkeit mit der LANDAU-ZENER-Formel lassen vermuten [2] , daß sie eine Rolle spielt.

b) Der Elektronen-Grundzustand

Die Wellenfunktionen für die beiden tiefsten Elektronenzustände lassen sich leicht angeben , wenn alle drei Atome weit voneinander entfernt sind.

$$\Psi_1(i;a,b,c) = \sum_{P\in\mathfrak{P}_3} (-1)^P P\left(a(1)\,b(2)\,c(3)\,U_S\right) \tag{6}$$

$$\equiv |\,abc\,(\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha)\,| \tag{6a}$$

$$\equiv \begin{pmatrix} a & b & c \\ \alpha & \alpha & \beta \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & \alpha \end{pmatrix} \tag{6b}$$

$$\equiv Q_S(abc)\cdot U_S + Q_T(abc)\cdot U_T \tag{6c}$$

mit

$$Q_S = 1 - \tfrac{1}{2}P_{(12)} - \tfrac{1}{2}P_{(13)} + P_{(23)} - \tfrac{1}{2}P_{(123)} - \tfrac{1}{2}P_{(132)} \tag{6d}$$

$$Q_T = \tfrac{1}{2}\left(-P_{(12)} + P_{(13)} - P_{(123)} + P_{(132)}\right) \tag{6e}$$

Elementen des Gruppenringes von Permutationen $P_{(ijk)}$.

$$\Psi_2(i;a,b,c) = \sum' (-1)^p P(a\,b\,c\,\mathcal{U}_T) \tag{7}$$

$$\equiv \begin{pmatrix} a b c \\ \alpha\alpha\beta \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a b c \\ \alpha\beta\alpha \end{pmatrix} - 2\begin{pmatrix} a b c \\ \beta\alpha\alpha \end{pmatrix} \tag{7a}$$

$$\equiv R_S(abc)\,\mathcal{U}_S + R_T(abc)\,\mathcal{U}_T \tag{7b}$$

mit $$R_S = \frac{3}{2}\left(-P_{(12)} + P_{(13)} + P_{(123)} - P_{(132)}\right) \tag{7c}$$

$$R_T = 1 + \tfrac{1}{2}P_{(12)} + \tfrac{1}{2}P_{(13)} - P_{(23)} - \tfrac{1}{2}P_{(123)} - \tfrac{1}{2}P_{(132)} \tag{7d}$$

Der Zustandsvektor Ψ_1 beschreibt die physikalische Situation, daß der Elektronenspin am Atomkern a 1/2 ist und die Elektronenspins bei b, c sich zum Gesamtspin 0 addieren. Dies erkennt man am einfachsten aus der Schreibweise (6). Für das erste Glied ist die Behauptung klar, und durch Anwenden der Permutation ändert sich nichts an der Spinsituation. Der Zustandsvektor Ψ_2 beschreibt eine Spinsituation, bei der die Kerne b, c durch Elektronen im Triplett-Zustand umgeben werden.

Für endliche Kernabstände gehen (6c) bzw. (7b) in die allgemeinere Form (4) über. Setzt man die Gleichungen (6) und (7) auch für endliche Kernabstände fort, so erhält man Näherungen für die Wellenfunktionen, $\Psi_\alpha^{(0)}$, die die gegenseitige Wechselwirkung der Elektronen vernachlässigen. Natürlich sind dies keine Eigenvektoren zu H_e mehr. Die Erwartungswerte

$$V_\alpha^{(0)} = \left(\Psi_\alpha^{(0)}, H\,\Psi_\alpha^{(0)}\right) \Big/ \left(\Psi_\alpha^{(0)}, \Psi_\alpha^{(0)}\right)$$

der Energie in dieser 0. Näherung sind für spezielle Kernlagen berechnet

worden von HIRSCHFELDER , MARGENAU , AROESTE , JAMESON u. a. [3] . Durch passende Linearkombinationen kann man die Zustandsvektoren und die Energie verbessern. Auch Ionenkorrekturen sind zur Verbesserung der Potentialflächen ($V_\alpha^{(i)}$) hinzugefügt worden.

c) Überblick über das H_3-Potential

Um die Ergebnisse zu diskutieren , verwenden wir Relativ-Koordinaten nach Abbildung 1 . Zum Vergleich mit den Rechnungen können die experimentellen Werte von AMDUR und Mitarbeitern [4] dienen, die jedoch noch einmal wiederholt werden sollen [x] .

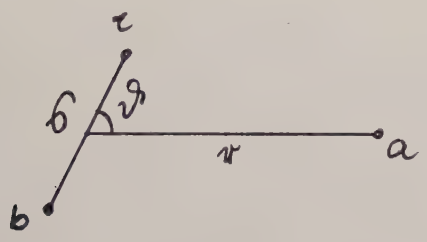


Abb. 1 Relativkoordinaten

i) Die Näherungen $V_\alpha^{(0)}$ sind noch recht schlechte Näherungen für die Terme V_α Insbesondere sind die Ergebnisse von MARGENAU viel zu groß. Eine analytische Form seiner Ergebnisse stammt von TAKAYANAGI [5]

$$V_1^{(0)}(r,\vartheta,s=1{,}4) = D\left(e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}\right) + \beta D\, e^{-2\alpha(r-r_0)} P_2(\cos\vartheta) \qquad (8)$$

mit den Werten (alle Angaben in dieser Arbeit erfolgen in atomaren Einheiten)

$$D = 1{,}0 \cdot 10^{-4} \qquad \beta = 0{,}26$$

$$r_0 = 6{,}3 \qquad 2\alpha = 1{,}87 \qquad (8a)$$

Für r = 0 erhält man ein Potential von

$$V_1^{(0)}(0,\tfrac{\pi}{2},s=1{,}4) \approx D\, e^{2\alpha r_0} \approx 13{,}3 \approx 362\ eV.$$

ii) Für $r < \frac{\sqrt{3}}{2}s$, $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ ist $V_2^{(0)}(r) < V_1^{(0)}(r)$. D. h. für kleine Abstände r des stoßenden Atoms vom Molekül ist der Elektronenzustand tiefster Energie nicht mehr durch eine Spinsituation gekennzeichnet , die einem

---

[x] mündliche Mitteilung

$^1\Sigma$ -Molekül nahekommt, sondern gerade der $^3\Sigma$ Molekül-Zustand ist energetisch günstiger. Anschaulich ist dies klar : $\Psi_2^{(0)}$ beschreibt ja einen Zustand der Mischung von Molekülbildung zwischen dem stoßenden Atom einerseits und jedem der ursprünglichen Molekülatome andererseits. Das stoßende Atom ist aber bei kleinen Relativabständen r näher an den Atomen des Ursprungsmoleküls als dessen Bestandteile zueinander.

iii) Für $r = \frac{\sqrt{3}}{2} s$ bilden die drei Atome ein gleichseitiges Dreieck. Dann ist nicht nur $V_1^{(0)} = V_2^{(0)}$, sondern es gilt streng

$$V_1\left(r=\tfrac{\sqrt{3}}{2}s, s, \tfrac{\pi}{2}\right) = V_2\left(r=\tfrac{\sqrt{3}}{2}s, s, \tfrac{\pi}{2}\right) \qquad (9)$$

Denn : Für diese spezielle Lage ist der HAMILTON-Operator mit einer weiteren Symmetriegruppe vertauschbar, nämlich mit der Gruppe $G = \{e, d, d^2, s, sd, sd^2\}$, d der Drehung um 120° um den Schwerpunkt und Spiegelung s um eine Höhe des Dreiecks. Die Energie-Eigenvektoren müssen deshalb gleichzeitig eine Darstellung von G vermitteln. Bei der 0. Näherung $\Psi_{1,2}^{(0)}$ rechnet man leicht nach , daß diese Darstellung zweidimensional ist. Z. B. gilt $d\,\Psi_1^{(0)} = -\frac{1}{2}\Psi_1^{(0)} + \frac{1}{2}\Psi_2^{(0)}$

Beweis:

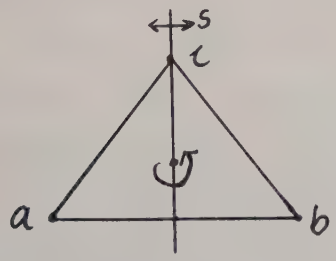


Abb. 2

$$d\,\Psi_1^{(0)} = d\sum_P (-1)^P P[a(1)\,b(2)\,c(3)\,U_s(1,2,3)]$$

$$= \sum_{P\in\mathfrak{S}_3} (-1)^P P[a(3)\,b(1)\,c(2)\,U_s(1,2,3)]$$

Nun ist aber $a(3)\,b(1)\,c(2)$ gerade $P_{(123)}\,(a(1)\,b(2)\,c(3))$.

$$d\,\Psi_1^{(0)} = \sum (-1)^P P[\{P_{(123)}(a\,b\,c)\}\cdot U_s]$$

$$= \sum (-1)^P P\{P_{(123)}[a\,b\,c\,P_{(123)}^{-1}\,U_s]\} = \Sigma(-1)^Q Q[a\,b\,c\,\{U_2 U_s$$

Mit $P\cdot P_{(123)} = Q$ ist Q immer gerade , wenn P gerade ist , usw. Ferner gilt $P_{(123)}^{(-1)} = P_{(132)}$ und man prüft leicht nach , daß $P_{(132)}\,U_s = -\frac{1}{2}U_s + \frac{1}{2}U_T$, woraus die Behauptung unmittelbar folgt.

Analog erhält man $s\,\Psi_1^{(0)} = -\frac{1}{2}\Psi_1^{(0)} - \frac{1}{2}\Psi_2^{(0)}$ u. s. w. , weil die äquivalente Permutation zu s gerade $P_{(12)}$ ist und $P_{(12)}\,U_s = \frac{1}{2}U_s + \frac{1}{2}U_T$ gilt u. s. w.

Insbesondere sind die $\Psi_i^{(0)}$ Eigenvektoren zu der Spiegelung der Molekülatome b , c , d.h. $s_{bc}\,\Psi_1^{(0)} = \Psi_1^{(0)}$; $s_{bc}\,\Psi_2^{(0)} = -\Psi_2^{(0)}$ Dies erkennt man unmittelbar aus den Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen oder durch analoge Rechnung wie eben. Aus dieser Eigenschaft folgt die Aussage $(\Psi_1^{(0)}, \Psi_2^{(0)}) = (\Psi_1^{(0)}, H_e\,\Psi_2^{(0)}) = 0$

Der HAMILTON-Operator ist in der Konfiguration des gleichseitigen Dreiecks bereits in 0. Näherung diagonal.

Durch Einschalten der mit G vertauschbaren Wechselwirkung bleibt die Art der Darstellung erhalten, woraus die Behauptung (9) folgt.

iiii) Durch verbesserte Ansätze für die Wellenfunktionen , z.B. durch Hinzunahme solcher Teile , die ionisierten Atomen entsprechen , erhält man Werte für die Wechselwirkung $V_\alpha^{(i)}$, die den experimentellen Werten schon näher kommen. Kennzeichnend sind folgende beiden Tatsachen:

a) Die Wechselwirkung $V_\alpha(r)$ ist weniger stark von r abhängig , als MARGENAU angibt. Verwendet man zur analytischen Darstellung der r-Abhängigkeit $\sim e^{-br}$, dann ist nicht $b \approx 2$, sondern vielmehr $b \approx 1,3$ zu wählen. Die Messungen deuten sogar darauf hin , daß für Stöße , die höchstens $r \approx 0,8$ erreichen , b noch sehr viel kleiner wäre. Erst für ganz kleine Abstände steigt das Wechselwirkungspotential stärker an.

b) Die Wechselwirkungsenergie des tiefsten Zustandes läßt sich für $r = 0$ zu etwa 30 eV extrapolieren. Allerdings reichen weder die Messungen noch die Rechnungen hierhin.

v) In beiden Elektronenzuständen, besonders jedoch im tieferen, sinkt die Energie beträchtlich ab , wenn man das Molekül nicht im Gleichgewichtszustand s_o festgehalten denkt , sondern diesen Abstand vergrößert. Da dieser Effekt bei der experimentellen Bestimmung des Wechselwirkungspotentials möglicherweise eine Rolle spielt, könnte er ein Teilgrund für die tieferen Meßwertevon AMDUR sein. Über die mögliche Rolle von angeregten Elektronenzuständen bei den AMDURschen Experimenten siehe [42] .

vi) Für $\vartheta = 0$ bzw. π bestätigen die Rechnungen von HIRSCHFELDER die Aussage, daß sich für kleine Abstände r der Spincharakter des tiefsten Zustandes geändert hat. Nur findet der Übergang schon bei größeren Abständen r statt , als bei (ii) genannt. Dies ist ein Ausdruck der Abweichung

der H_2-H Wechselwirkung von der Kugelsymmetrie. Nach MARGENAU treten Glieder mit $P_2(\cos\vartheta)$ im Verhältnis 1 : 4 dazu. Über die Größenordnung weiterer (gerader) Kugelfunktionsanteile ist nichts bekannt. Ungerade können aus Symmetriegründen nicht auftreten.

vii) Die beiden Energieflächen $V_{1,2}(r, s, \vartheta)$ kommen sich praktisch nur in der unmittelbaren Umgebung des Unterraumes $r = \frac{\sqrt{3}}{2} s$, $\frac{\pi}{2}$ nahe. Dies zeigt eine Diskussion, die WEICK [2] nach den Ergebnissen von HIRSCHFELDER [6] durchgeführt hat. Die genauere Untersuchung dieser Umgebung wäre wichtig, denn ihre Ausdehnung und die Stärke der Änderung der Wellenfunktion mit den Kernorten sind maßgebend für die Übergänge zwischen den beiden tiefsten Elektronenzuständen.

d) Potentialansatz für die beiden tiefsten Elektronenterme

Für die Untersuchung von Schwingungsanregungen mit Sprüngen um wenige Quantenzahlen (im allgemeinen $\Delta v = 1$) genügt es, wenigstens näherungsweise, wenn man hinsichtlich der s-Abhängigkeit das H_2 - H Wechselwirkungspotential in der Nähe der Gleichgewichtslage s_o kennt. Denkt man sich eine Entwicklung nach Potenzen von $s - s_o$ durchgeführt, so ist es naheliegend, einen s - unabhängigen Teil der Wechselwirkung als größten Beitrag anzunehmen und zusätzlich nur noch einen Beitrag $\sim (s - s_o)$. Der erstere bestimmt die elastische Streuung, der zweite vermittelt die Übergänge. Man behandelt ihn als Störung. Auch ad hoc angenommene e-Funktionen vermitteln die Wechselwirkung. Beispiele solcher Rechnungen sind durchgeführt worden von BAUER [7], TAKAYANAGI [8], HERZFELD [9], [41]. Legt man mehr Wert auf die Anregung von Rotationen, so schreibt man in die Wechselwirkung ohne andere s-Abhängigkeit allein ein Glied $\sim P_2(\cos\vartheta)$ siehe z. B. PETZOLD [10]. Nach der Übertragung eines Rotationsquants mit $\Delta\ell = \pm 2$ ist auch trotz fehlender expliziter s-Abhängigkeit eine Schwingungsanregung möglich.

Jedoch schon bei Anregungen von höheren Schwingungstermen muß man die Übergangskoeffizienten hinsichtlich der inneren Molekülkoordinate s

anders berechnen (siehe z. B. [11]) ; erst recht sollte es auf den genaueren Verlauf der Wechselwirkung hinsichtlich ganz s , ganz r und möglichst auch ganz ϑ ankommen , wenn man Kontinuumszustände für das Molekül betrachtet , wie sie bei der Dissoziation auftreten. Dazu reichen nun die bisherigen Kenntnisse über die H_2-H Potentiale noch nicht aus. Eine Zusammenfassung der unter (c) geschilderten Ergebnisse legt jedoch folgende Vorstellung nahe :

Trägt man sich $V_\alpha^{(o)}(r, s, \vartheta=\frac{\pi}{2})$ als Funktion von s für verschiedene Werte von r als Parameter auf, so ergeben sich für den $^1\Sigma$ -Zustand hinsichtlich des Moleküls die ausgezogenen Kurven in Abb. 3 und hinsichtlich des $^3\Sigma$ -Zustandes die gestrichelten Kurven.

Zur weiteren Erläuterung der Abb. 3 : $r = \infty$ MORSE-Kurve für den $^1\Sigma$ -Zustand ; $r = \frac{\sqrt{3}}{2} s_o$ praktisch nur ein Punkt bekannt (AROESTE , JAMESON) , Verhalten in der Umgebung geschätzt aus den anderen Kurven ; r = 0 ist bekannt durch die Rechnungen von HIRSCHFELDER [14] für das lineare Modell. Diese sind möglicherweise nach den Erkenntnissen von AROESTE , JAMESON über die Auswertung der Mehrzentren-Integrale zu groß . Die Werte für r = 0, 85 stammen ebenfalls von AROESTE, JAMESON . Die $^1\Sigma$ -Kurve liegt außerhalb der Zeichnung im Bereich von 1, 2 bis 2 und hat bei 2 einen Wert von etwa 13 eV . Sie ist weniger steil als die $^3\Sigma$ -Kurve.

Für die exakten Potentiale $V_\alpha(r=\text{const}, s, \vartheta=\frac{\pi}{2})$ hat man nun für große r die Singulett- , für kleine r die Triplett-Kurve als Näherung anzusehen. Daher kann man die Gestaltveränderung des Wechselwirkungspotentials mit r als Parameter so beschreiben :

$V_1(s, r=\text{const}, \vartheta=\frac{\pi}{2})$ ist stets eine Kurve mit steilem Anstieg zu positiven Energien für kleine s , einem Minimum mit negativer Energie bei 1, 4 ($r=\infty$) bis 4 (r = 0) , die dann für große s gegen 0 geht. Anschaulich ausgedrückt : Durch die Annäherung des dritten Atoms lockert sich die Bindekraft des H_2 -Moleküls (Flacherwerden des Potentialtopfes) und der Gleichgewichtsabstand wird größer (Verschiebung der Lage des Minimums) . In den beiden Kurvenstücken für $r = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot s_o$ deutet sich der

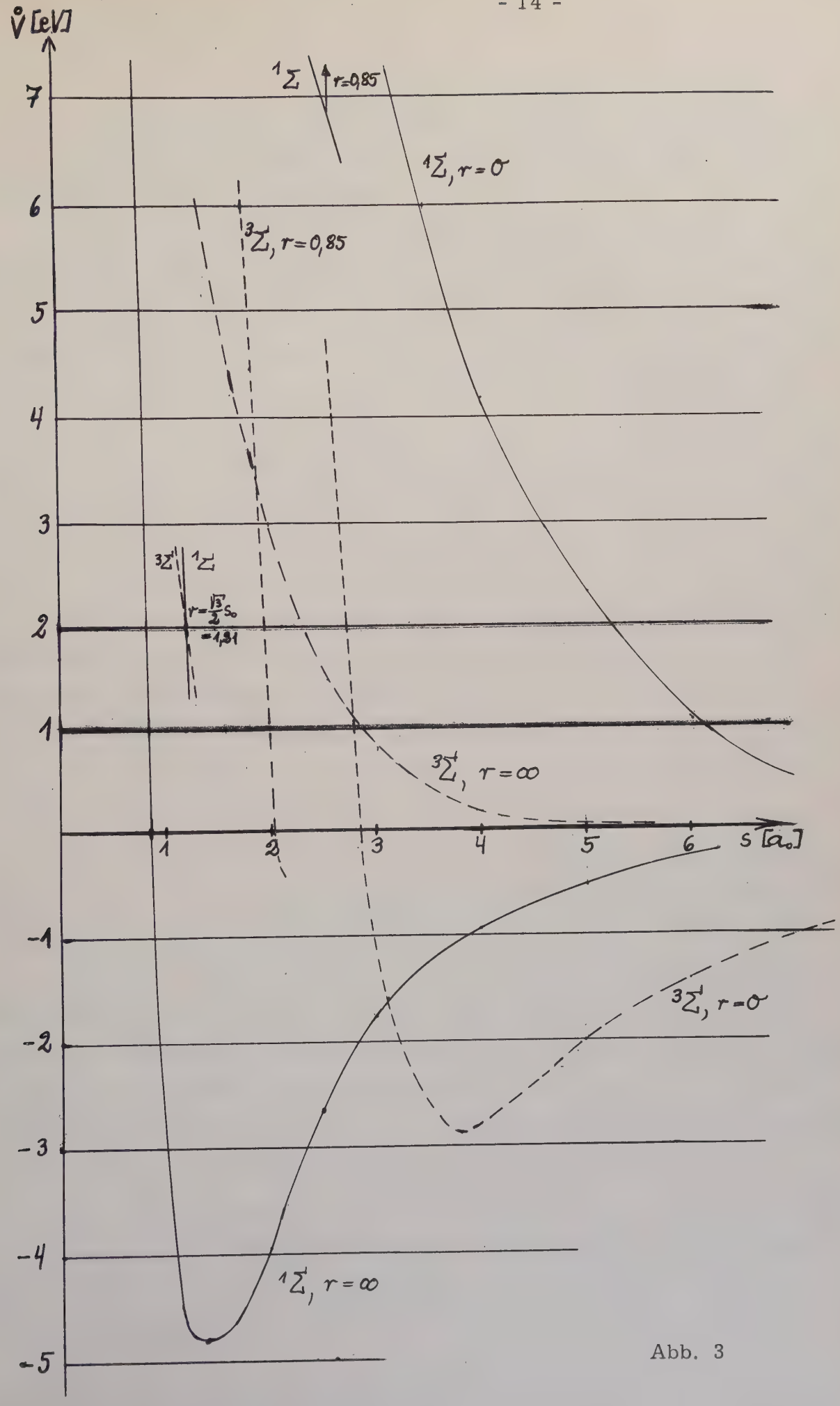
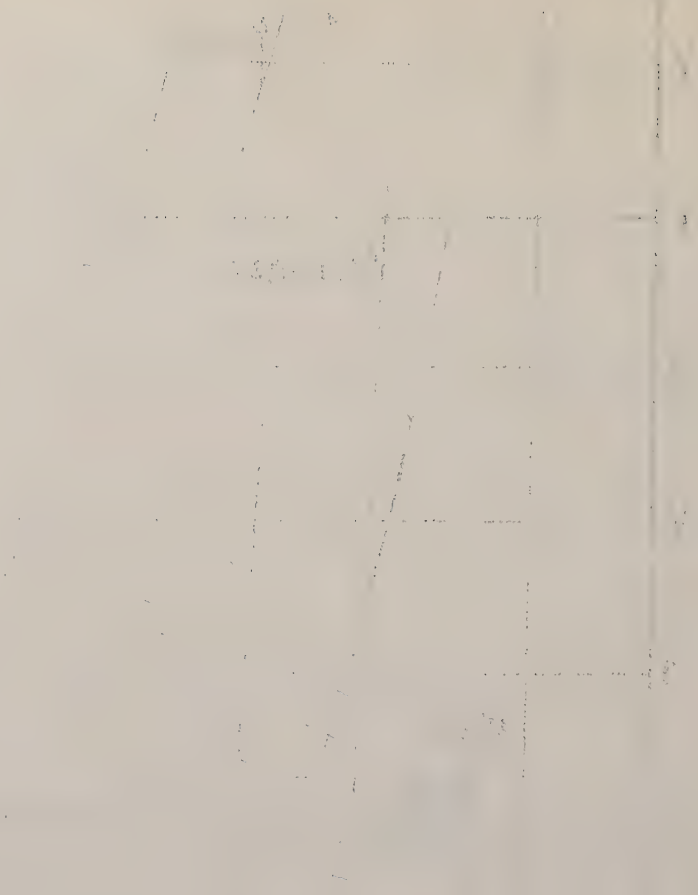


Abb. 3

H_2-Potentiale in Abhängigkeit vom Abstand r des stoßenden



Übergang schon an. Der weitere Verlauf wäre durch Linearkombinationen der Spinsituationen zu finden. Bei $r = 0,85$ hat offenbar $V_2^{(o)}$ bereits die Rolle von $V_1^{(o)}$ übernommen.

$V_2 (s, r = const, \vartheta = \frac{\pi}{2})$ ist stets eine abstoßende Kurve, die jedoch in der Stärke der Abstoßung mit kleinerem r zunächst abnimmt (Kurvenstück bei $r = \frac{\sqrt{3}}{2} s_o$). Auch dies ist anschaulich klar. Die Wellenfunktion dieses Zustandes beschreibt eine Mischung von Molekülbildung des dritten Atoms mit jedem der beiden im $^3\Sigma$ -Zustand befindlichen Molekülatome. Es bedeutet also Energiegewinn, wenn man es heranführt. Für sehr kleine Abstände dagegen kommt man auch hinsichtlich der beiden Molekülbindungen schon in den Bereich des abstoßenden Zweiges der MORSE-Kurve, d.h. für kleine r erfolgt auch hier eine Abstoßung des stoßenden Atoms. Dies drückt sich in einem starken Anheben der abstoßenden Kurve für kleine r aus. Als Bestätigung dieser Aussage kann man Rechnungen von HIRSCHFELDER [6] für das Potential des gleichseitigen Dreiecks als Funktion der Seitenlänge s anführen. Für diese Konfiguration ist ja $V_1 (s) = V_2 (s)$. Von $s \sim 2,7$ wird das Potential schwach negativ ($\sim$ - 0,13 eV). Nach neueren Rechnungen von BOYS, SHAVITT [43] sind die entsprechenden Werte 2,2 und - 1 eV.

Aus den bisherigen Rechnungen kann man leider noch nicht die feinere Struktur der r-Abhängigkeit für kleinere r entnehmen. Aus der Existenz eines stabilen H_3-Moleküls in linearer Anordnung wäre zu folgern, daß V_1 für kleine r wieder eine Vertiefung bzw. Rückverlagerung des Minimums beschreiben muß; Verkleinern von r wäre Energiegewinn. Hier widersprechen sich jedoch die Rechnungen nach verschiedenen Methoden. Ebensowenig läßt sich sagen, von welchen r an V_2 für das dritte, einzelne Atom abstoßend statt anziehend wirkt und wie stark die Anziehung für größere r ist. Eine genauere Untersuchung dieser Fragen steht noch aus.

Eine einfache analytische Form für $V_\alpha (r, s, \vartheta = \frac{\pi}{2})$, die dem Gesagten Rechnung trägt, wären Potentialkurven, deren Gestalt gleich derjenigen für $r = \infty$ ist, deren Parameter jedoch von r abhängen. Z.B. für V_1 eine MORSE-Kurve

$$V_1(r, s, \vartheta = \tfrac{\pi}{2}) = U_1(r)\left[e^{-2A(r)(s - s_0(r))} - 2e^{-A(r)(s - s_0(r))}\right] \tag{10a}$$

und

$$V_2(r, s, \vartheta = \tfrac{\pi}{2}) = U_2(r)\, e^{-B(r)\cdot s} \tag{10b}$$

wobei z. B.

$$U_1(r) = -U_1(1 - a_1 e^{-br})$$

$$U_2(r) = +U_2(1 - f(r)) \qquad U_i > 0 \tag{10c}$$

Solange man über die ϑ -Abhängigkeit nichts sagen kann, könnte man z. B. (10) als den kugelsymmetrischen Teil ansehen und einen analogen, um einen Faktor kleineren mit $P_2(\cos\vartheta)$ usw. hinzufügen, um ganz $V_\alpha(r, s, \vartheta)$ zu bekommen.

e) Vereinfachtes Ersatzpotential

Nun ist bereits das Potential (10) ohne großen Rechenaufwand nicht mehr zu handhaben. Es soll deshalb so abgeändert werden, daß typische Eigenschaften beibehalten werden, andererseits die Kernbewegung in diesem Potential sich diskutieren läßt. Für V_1 ist die typische Eigenschaft offenbar die, daß in einem Potential eine Anzahl gebundener Zustände vorhanden ist, die durch Annäherung eines stoßenden Atoms nach oben gehoben werden. Ferner werden die Molekülatome auseinandergedrückt, erhalten also einen Impuls nach außen, was energetisch einem weiteren Anheben entspricht. Als Potential mit leicht berechenbaren Eigenschaften nehmen wir einen Kasten der Tiefe $-V_o$ und des Radius' R. Diese beiden Parameter sollen so gewählt werden, daß die Zahl der Terme dieselbe ist wie beim H_2-Molekül, also 15 zu $\ell = 0$, sowie die Dissoziationsenergie vom Grundzustand aus

gleich der empirischen. Während das Anheben des Kastens durch das stoßende Molekül durch den Skalenfaktor leicht zu berücksichtigen ist , geht die Verschiebung des Minimums verloren. Man könnte sie ausgleichen durch Einführung eines hard core , den man mit r nach außen verschiebt , durch ein Verkleinern von R (wodurch noch mehr Terme "aus dem Kasten herausgedrückt werden") oder durch ein weiteres Anheben des Skalenfaktors . Analytisch durchführbar ist praktisch nur die letzte Form. Rein energetisch sollte sie ein genügend gutes Äquivalent sein. Ihre verfälschende Auswirkung auf die Streuquerschnitte ist schwer zu übersehen. Bei der Bewertung von Einzelheiten in den Wirkungsquerschnitten sollte man deshalb vorsichtig sein. Sie können durch das Modell entstanden sein und beim realen H_2-H Stoß fehlen. Einzelne , leicht ersichtliche Korrekturen werden wir später diskutieren.

Damit haben wir folgenden Ansatz begründet :

$$V_1(r, s, \vartheta = \tfrac{\pi}{2}) = V_1(r, s) = -V_0 (1 - a e^{-br}) \cdot K(s) \qquad (11)$$

$$\text{mit } K(s) = \begin{cases} 1 & s < R \\ 0 & s > R \end{cases}$$

Um V_0 , R an die H_2-Daten anzupassen , wählen wir (s.u.)

$$V_0 = E_D = 4{,}8 \ [eV] \qquad (12a)$$

$$R = 2{,}6 \ [a_0] \qquad (12b)$$

Die Parameter a , b kann man an die Werte von AROESTE , JAMESON anpassen und erhält näherungsweise

$$a = 6{,}3 \qquad (13a)$$

$$b = 1{,}3 \ [a_0^{-1}] \qquad (13b)$$

Paßt man die beste theoretische Kurve mit einer e-Funktion an , dann wäre mit $E_i(1,21) = 8$ eV , $b \approx 1,1$: $a = \frac{E_i(1,21)}{V_0 e^{-b \cdot 1,21}} = 6,28$; nähert man sich mehr den experimentellen Werten , dann wäre etwa $E_i(1,21) = 6$ eV und mit $b \approx 1,35$: $a = 6,37$. Solange keine weiteren Messungen oder Rechnungen erfolgt sind , kann man vielleicht (13) wählen. Dies entspricht $E_i(1,21) = 6,3$ eV .

Nach (13) befindet sich das Molekül in einem anziehenden Kasten für große Entfernungen r , dagegen in einem abstoßenden Kasten der Höhe

$$V(r = 0, s < R) = V_0 (a - 1) = 25,4\ eV \qquad (14)$$

Der größere Teil von a beschreibt die Minimumsverschiebung des Molekülpotentials , denn a müßte ja kleiner als 1 sein , damit der Kasten überhaupt noch anziehende Eigenschaften hat. Für $s > R$ ist die Wechselwirkung der 3 H-Atome 0 . Eine Bindung des stoßenden Atoms an eines der ursprünglichen Molekülatome ist in diesem Modell nicht möglich; sicherlich eine gegnüber V_1 verloren gegangene Eigenschaft ! Ferner ist gegenüber V_1 bei kleinen r die Eigenschaft verloren gegangen , daß vor dem etwa bei $s = 3$ beginnenden abstoßenden Kern noch ein anziehender Bereich ist. Eine bessere Abschätzung des Potentials könnte zeigen , daß dieser anziehende Bereich vielleicht nicht ganz so groß ist wie in Abb. 3 .

Analog für die zweite Potentialfläche :

$$V_2(r, s, \vartheta = \tfrac{\pi}{2}) = V_2(r,s) = V_2 \cdot (1 - f(r)) \cdot e^{-ds} \qquad (15)$$

Die beiden Konstanten des Moleküls im $^3\Sigma$ -Zustand setzen wir (die reale Kurve ist keine e-Funktion ; deshalb ist ein mittlerer Anstieg gewählt; Zahlenwerte nach [31])

$$V_2 = 27\ [\text{eV}] \qquad (16a)$$

$$d = 1,13\ [a_0^{-1}] \qquad (16b)$$

Paßt man so an , daß bei der Konstellation $r = \frac{\sqrt{3}}{2} s_0$, $S = S_0$ beide Potentiale gleich sind (streng gültig!) , dann erhält man

$$f\left(r = \frac{\sqrt{3}}{2} s_0\right) = 0{,}74 \tag{17a}$$

f(r) muß nun offenbar so von r abhängen , daß für noch kleinere r f'(r) $>$ 0 , d.h. eine Abstoßung erfolgt , jedoch für größere r f'(r) $<$ 0 wird. Ferner muß für kleine r ein relativ großer Anstieg des Potentials erfolgen [3c] . Eine einfache Form der Funktion , die diese Eigenschaften hat und möglichst ähnlich dem Verlauf auf der Potentialfläche V_1 ist , wäre (Abb. 4)

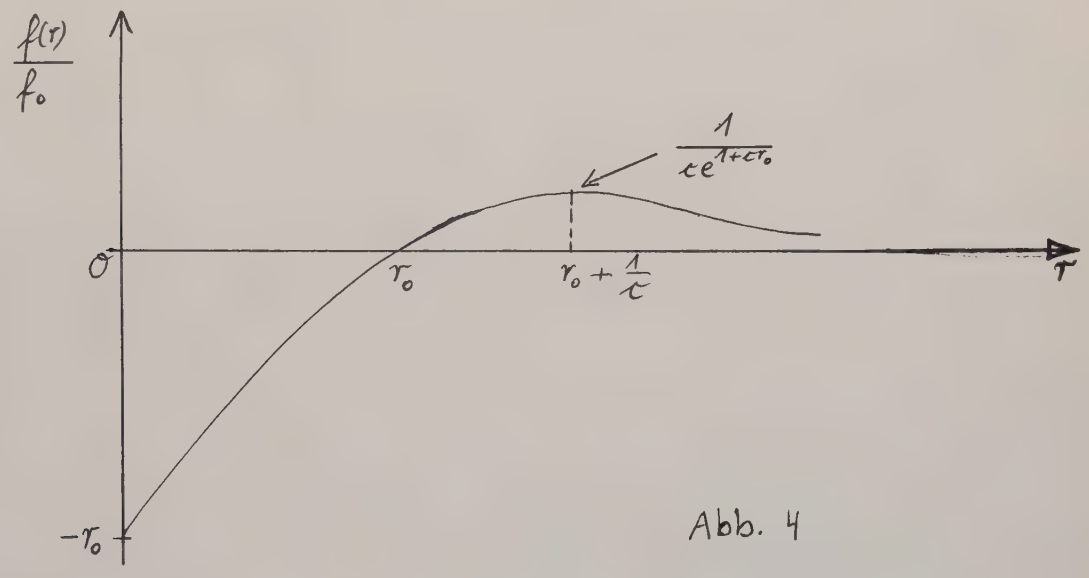


Abb. 4

$$f(r) = f_0 \cdot (r - r_0) \cdot e^{-cr} \tag{17}$$

$$\rightsquigarrow \qquad r_{max} = r_0 + \frac{1}{c} \tag{18a}$$

$$f(r_{max}) = \frac{f_0}{e \cdot c}\, e^{-c r_0} \tag{18b}$$

$$f'(r) = f_0\, e^{-cr} \left[1 - c(r - r_0)\right] \tag{18c}$$

Man hätte nun die Konstanten f_o , r_o , c so zu wählen, daß eine Anpassung bei $r = \frac{\sqrt{3}}{2} s_o$ erfolgt , daß $f(r) < 1$ bleibt , damit das Molekülpotential hinsichtlich s nicht einmal anziehend wird und schließlich als dritte Bedingung etwa der Verlauf der Kurve E'_{55} bei AROESTE , JAMESON wiedergegeben wird. Ferner muß $f_o > 0$ sein . Die Stelle des gleichseitigen Dreiecks , $r = \frac{\sqrt{3}}{2} s_o = 1,21$, muß zwischen r_o (damit f dort positiv ist) und $r_o + \frac{1}{c}$ (damit f dort abstoßend ist) liegen . Die Stelle des Maximums kann man durch eine geschätzte Extrapolation der Kurve E'_{11} (die ja für größere r den höheren Zustand liefert) bei etwa 1,3 bis 1,4 vermuten. Wir wählen also

c = 2 (vergleichbarer Anstieg mit dem MARGENAU-Potential)

$$r_o = 0,9 \quad \text{d.h.} \quad r_{max} = 1,4 \tag{19}$$

$\rightsquigarrow$ $f_o = 27,1$ ($f_{max} = 0,826$)

Dann ist z. B. $V_2(0, s_o) = 141$ eV , $V_2(r_{max}, s_o) = 0,97$ eV , $V_2(\infty, s_o) = 5,6$ eV .

$V_2(r, s)$ beschreibt somit ein Potential , das hinsichtlich s stets abstoßend ist , hinsichtlich r (bei festem s) schwach anziehend für $r > 1,4$, dann aber allmählich , für $r \lesssim 1$ stark abstoßend wird . Die Reichweite ist kürzer als die von $V_1(r, s)$. Ob man noch kleinere Reichweiten und schwächere Anziehung wählen sollte , ob die Stelle des stärksten Anhebens von V_1 bzw. des stärksten Absinkens von V_2 gerade bei der Konfiguration des gleichseitigen Dreiecks erfolgt (d.h. etwa $r_{max} = \frac{\sqrt{3}}{2} s_o$) , kann man nach den bisher vorliegenden Daten nicht entscheiden.

Da über die ϑ -Abhängigkeit der Potentialflächen $V_\alpha(r, s, \vartheta)$ zu wenig bekannt ist , wollen wir uns mit folgenden Annahmen begnügen : Die Glieder mit $P_n(\cos\vartheta)$ seien nicht größer als der kugelsymmetrische Teil und mögen mit wachsendem n rasch abnehmen. Dann beeinflussen die Rotationsübergänge die elastische Streuung nicht mehr als die Schwingungsübergänge . Die Übertragung von Rotationsquanten mit großem Sprung der

Quantenzahlen ist nicht möglich , so daß größere Energie vom H_2-Molekül praktisch nur durch Schwingungsanregung aufgenommen werden kann. Wie sich später noch zeigen wird , sind auch die Schwingungsübergänge im allgemeinen so klein, daß der größte Teil der stoßenden H-Atome elastisch gestreut wird. Zumindest beim H_2-Molekül sollten wegen der relativ großen Rotationstermabstände diese Annahmen gerchtfertigt sein , siehe auch [8] . Mit den Modellpotentialen kann man dann folgende physikalischen Fragestellungen behandeln :

1. Schwingungsübergänge ohne Änderung der Drehimpulsquantenzahl ; z. B. $\sigma_{0\to 1}$, um mit den experimentellen Schwingungsrelaxationszeiten zu vergleichen.

2. Anregungen mit größerer Energieübertragung , insbesondere Dissoziation . Denn wegen der Kleinheit der Rotationsquanten sind höhere Energieübertragungen durch Rotationen allein sehr unwahrscheinlich , weil die Drehimpulsänderung $\Delta\ell$ für das stoßende Atom viel zu groß wäre und das Potential nicht allzu unsymmetrisch ist. Andererseits ist z. B. die Dissoziation vom Grundzustand in das Kontinuum ohne Drehimpulsänderung sicherlich praktisch gleich wahrscheinlich zu dem Fall $\Delta\ell = 2$ (siehe auch [10]) . D.h. wenn man σ_{Dis} unter der Annahme $\Delta\ell = 0$ berechnet , dann sollte man diesen Wert zum Vergleich mit dem Experiment um einen Faktor 2 bis 3 vergrößern entsprechend den noch möglichen Dissoziations-Mechanismen mit $\Delta\ell$ = 2 , 4 , 6 . Ähnliche Verbesserungsfaktoren fügen auch TAKAYANAGI , HERZFELD u. a. an . Dieses Verfahren der Addition der Möglichkeiten ist natürlich nur solange gerechtfertigt , wie der Hauptanteil der Streuung elastisch erfolgt. Sonst würde das Zusatzpotential zwar eine andere Verteilung der Wellenfunktion auf die Molekülzustände , aber nicht unbedingt eine Vergrößerung der Dissoziation bewirken . Insbesondere Dissoziationen von hochangeregten Molekülzuständen aus mit kleinen Stoßenergien sind mit diesen Modellpotentialen nur mäßig zu beschreiben , weil dann die Wirkungsquerschnitte groß werden und die Vernachlässigung der Rotationsanregungen schlecht überschaubar wird , möglicherweise sogar den Hauptanteil gibt.

3. Allgemeine Formulierung des H_2-H-Stoßproblems

Wir formulieren nunmehr allgemein das Stoßproblem H an H_2. Nach § 2a genügt es, für Stoßenergien unterhalb etwa 10 eV die zwei tiefsten Elektronenzustände $\Psi_{1,2}$ zu verwenden. Die allgemeine Wellenfunktion des H_3-Systems lautet dann

$$\phi(i,\mathcal{R}_i) = \chi_1(\mathcal{R}_i)\,\Psi_1(i;\mathcal{R}_i) + \chi_2(\mathcal{R}_i)\,\Psi_2(i;\mathcal{R}_i) \tag{20}$$

Den Operator T der kinetischen Energie der Kerne kann man durch Einführung der Relativkoordinaten r, δ nach Abb. 1 und des Gesamtschwerpunktes $\mathcal{R}$ separieren und erhält

$$T = \frac{1}{2m_a}\mathcal{P}_a^2 + \frac{1}{2m_b}\mathcal{P}_b^2 + \frac{1}{2m_c}\mathcal{P}_c^2$$

$$= \frac{1}{2M}\mathcal{P}^2 + \frac{1}{2\mu_{rel}}\rho^2 + \frac{1}{2\mu}q^2 \tag{21}$$

wo $\mathcal{P}_{a,b,c}$ die kanonisch konjugierten Impulse zu den Kernorten $\mathcal{R}_{a,b,c}$ im Laborsystem sind und $\mathcal{P}$ der Schwerpunktsimpuls, ρ, q die kanonisch konjugierten Impulse zur Relativkoordinate r bzw. δ.

$$M = m_a + m_b + m_c = 3m$$

μ = reduzierte Masse des Moleküls $= \frac{m_b m_c}{m_b + m_c} = \frac{m}{2}$ (22)

μ_{rel} = reduzierte Masse der Relativbewegung $= \frac{m_a(m_b+m_c)}{m_a+m_b+m_c} = \frac{2}{3}m$

Die letzteren Gleichheiten gelten wegen $m_a = m_b = m_c = m = 1838$.
Wir führen nun die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$H\phi = E\phi \tag{23}$$

zurück auf ein System von Gleichungen für die Kernbewegung allein. Dazu nehmen wir an , daß die Wellenfunktionen der Elektronen nicht vom Schwerpunkt $\mathcal{R}$ der Kerne abhängen .

$$\left(-\frac{1}{2M}\nabla_R^2 - \frac{1}{2\mu_{ee}}\nabla_\rho^2 - \frac{1}{2\mu}\nabla_q^2 + V_\mu - E_0\right)\chi_\mu$$

$$-\frac{1}{2\mu_{ee}}\sum_\nu\left[2\nabla_\rho\chi_\nu(\Psi_\mu,\nabla_\rho\Psi_\nu)+\chi_\nu(\Psi_\mu,\nabla_\rho^2\Psi_\nu)\right]-\frac{1}{2\mu}\sum_\nu\left[2\nabla_q\chi_\nu(\Psi_\mu,\nabla_q\Psi_\nu)+\chi_\nu(\Psi_\mu,\nabla_q^2\Psi_\nu)\right]=0 \qquad (24)$$

Während für die V_μ immerhin noch theoretische und experimentelle Näherungen vorhanden sind , ist man bei den durch die Kernbewegung hinzukommenden Gliedern allein auf plausible Annahmen angewiesen . Die Elektronenzustände Ψ_ν werden im allgemeinen nur schwach von den Relativkoordinaten τ, δ der Kerne abhängen . Dies dürfte aber anders sein in der Nähe des Zusammentreffens der beiden Potentialflächen , in der unmittelbaren Umgebung der Stellen P_o im Relativkoordinatenraum , die die Konfiguration eines gleichseitigen Dreiecks bezeichnen mögen . Die Potentialflächen werden dort etwa wie in Abb . 5 verlaufen .

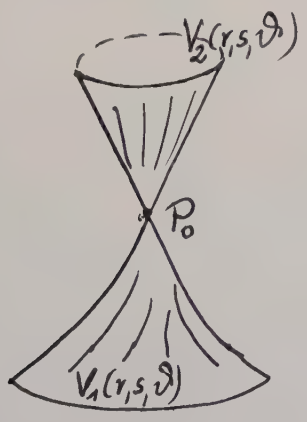


Abb. 5

Da in $V_\alpha = (\Psi_\alpha, H_e\Psi_\alpha)/\|\Psi_\alpha\|^2$ der HAMILTON-Operator an der Stelle P_o nicht anders von den Relativkoordinaten abhängt als an anderen Stellen , sollte das typische Verhalten der Potentialflächen in der Nähe von P_o im wesentlichen von den Wellenfunktionen herrühren . Die Ψ_α sind stetig und überall differenzierbar in den Relativkoordinaten der Kerne , jedoch die Ableitung nach ihnen schwankt in der Nähe von P_o relativ stark . Wir nehmen also an , daß

$$(\Psi_\mu, \nabla_\rho \Psi_\nu) \approx 0 \qquad \text{überall} \qquad (25)$$

$$(\Psi_\mu, \nabla_s^2 \Psi_\nu) \neq 0 \qquad \text{für } s,\delta \text{ in der Nähe von } P_o \qquad (26)$$

Es wäre wichtig, die Gleichungen (25) zu bestätigen und (26) genauer anzugeben. Näherungsweise könnte dies vielleicht so geschehen : Statt der Wellenfunktionen Ψ_α führt man solche Linearkombinationen ein, die wenig von den Kernorten abhängen. Für diese ist dann natürlich H_e nicht mehr diagonal. Beim Einsetzen in die SCHRÖDINGER-Gleichung (23) erhält man als zu (24) äquivalentes Gleichungssystem

$$(T_{Kern} - E - \tilde{V}_{\mu\mu})\tilde{\chi}_\mu = \tilde{V}_{\mu\nu}\tilde{\chi}_\nu \qquad (27)$$

wobei

$$\tilde{V}_{\mu\nu} = (\tilde{\Psi}_\mu, H_e \tilde{\Psi}_\nu) \qquad (28)$$

Dann wäre $\tilde{V}_{\mu\mu}$ im allgemeinen etwa V_μ ; in der Nähe von P_o tritt noch $V_{\mu\mu}$ durch die Kernbewegung hinzu. $\tilde{V}_{\mu\nu}$ wäre eine Näherung für die Kopplung der Elektronenterme durch die Kernbewegung. Die 0. Näherungen $\Psi_{1,2}^{(o)}$ selbst taugen offenbar n i c h t als geeignete Linearkombinationen, denn in ihnen ist H_e an der kritischen Stelle diagonal (siehe oben). Wenn es in 0. Näherung überhaupt eine Kopplung gibt, kann sie wiederum nur durch die Kernbewegung vermittelt werden. Diese wäre allerdings im Prinzip auszurechnen, da die Abhängigkeit von den Kernkoordinaten explizit bekannt ist. Sie dürfte klein sein, da die $V_{\mu\nu}^{(o)}$ überall stetig und stetig differenzierbar von den Kernorten abhängen. Das wird anders, wenn man solche Linearkombinationen der $\Psi_{1,2}^{(o)}$ einführt, die die Änderung des Spincharakters der realen Wellenfunktion mit sinkendem r berücksichtigen. Grob genähert : Die Koeffizienten dieser Linearkombination sind Quasi-Stufenfunktionen von r (bei konstantem s) an der Stelle $r = \frac{\sqrt{3}}{2} s$ (ZENER, WEICK [2]).

Solange dieses Programm nicht durchgeführt ist, wollen wir folgende vereinfachende Annahme treffen : Wir denken uns $V_{\mu\mu}$ aus (26) bereits

in dem Modellpotential (11) bzw. (15) enthalten . Die Kopplung sei eine Funktion

$$V_{12} = V_{21} \equiv v(r,\delta) \approx u\,\delta(\cos\vartheta)\delta(r - \tfrac{\sqrt{3}}{2}s) \qquad (29)$$

Wenn das Gebiet nicht allzu groß ist , in dem $V_{\mu\nu} \neq 0$, sollte diese Näherung typische Züge des Streuproblems zu erklären gestatten .

Mit der weiteren Annahme der Translations-Invarianz der Potentialflächen V_α, V_{12} kann man die Schwerpunktbewegung der Kerne mit der Energie $E_{\text{Schwerpkt}}$ abspalten und erhält mit den Kernwellenfunktionen $\varphi_\nu(r,\delta)$ folgende Beschreibung des Stoßproblems in Relativkoordinaten :

$$\left(\frac{1}{2\mu_{\text{red}}}p^2 + \frac{1}{2\mu}q^2 + V_1 - E\right)\varphi_1 = v\,\varphi_2 \qquad (30a)$$

$$\left(\frac{1}{2\mu_{\text{red}}}p^2 + \frac{1}{2\mu}q^2 + V_2 - E\right)\varphi_2 = v\,\varphi_1 \qquad (30b)$$

$$E = E_{\text{Stoß}} + E_{\text{Mol}} \qquad (31)$$

mit $E_{\text{Stoß}}$ der Relativenergie des Stoßes und E_{Mol} der Energie des Moleküls vor dem Stoß , V_1 , V_2 und v die Modelle gemäß (11) , (15) , (29) .

Wegen der Eigenart des $^3\Sigma^+$ -Zustandes beschreibt die Wellenfunktion $\varphi_2(r,\delta)$ auf alle Fälle ein dissoziierendes Molekül (b , c) . Diese Dissoziation durch "Spinflip" tritt bei vielen anderen Molekülen nicht auf . Z. B. H_2 - H_2 enthält zwar auch im 4-Elektronen-Spinraum zwei Darstellungen ϑ_o , denen der Ausgangszustand angehört . Doch bedeutet ein Spinflip an einem H_2 - Molekül gleichzeitig einen solchen am anderen. D. h. durch Spinflip dissoziieren entweder beide Moleküle , wozu $2E_D \approx 10\,eV$ gebraucht werden , oder gar keins. In Gasen mit einer Temperatur $T \mathrel{\hat{=}} \frac{E}{2k} \mathrel{\hat{<}}$ 60 000° kommt dies praktisch nicht vor . Bei anderen Molekülen ist zwar ein Spinflip möglich , doch ist der andere Elektronenzustand

ebenfalls ein gebundener . Übergänge führen daher nicht zur Dissoziation . Bei N_2 ist die Frage allerdings noch offen , siehe HERZBERG [12] .

Wie diese Diskussion zeigte , sind wir von einer fundierten Aussage über die Wirkung der Kopplung auf die Kernbewegung weit entfernt . Die Annahme einer starken Kopplung k a n n zu einer großen Stoß-Dissoziationswahrscheinlichkeit führen [2] . Da man aber bisher experimentelle Kenntnisse über σ_{Diss} nur bei O_2 , N_2 oder Luft gesammelt hat und hier der Spinflip keine entscheidende Rolle spielt , ist der Schluß auf eine starke Kopplung beim Wasserstoff zur Klärung der großen Dissoziations-Wirkungsquerschnitte keineswegs zwingend . (Zudem erscheint es fraglich , inwieweit die Annahmen bei der Auswertung der Stoßwellenversuche zur Bestimmung von σ_{Diss} gerechtfertigt sind , woraus sich die relativ großen Wirkungsquerschnitte ergeben . Direkte Messungen des Dissoziations-Wirkungsquerschnitts fehlen noch.)

Wir wollen deshalb in dieser Arbeit eine schwache Kopplung $U \approx 0$ voraussetzen . Dann ist der Stoßvorgang adiabatisch im Sinne der BORN-OPPENHEIMER-Näherung . Er verläuft völlig auf der Potentialfläche V_1 .

4. Der adiabatische Stoß mit klassischer Behandlung der Relativbewegung

Das adiabatische Stoßproblem reduziert sich auf die Bestimmung der Kernwellenfunktion φ aus der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\left(\frac{1}{2\mu_{red}} p^2 + \frac{1}{2\mu} q^2 + V(r,s) - E\right)\varphi(r,s) = 0 \qquad (32)$$

Nun ist die Reichweite des Potentials (11) V(r , s) hinsichtlich der Relativkoordinate r nach (13b) durch $b^{-1} = 0,77$ gegeben . Das Potential ändert sich im allgemeinen langsam im Vergleich zur Wellenlänge

$$\lambda\!\!\!^{-} = \frac{1}{p} = \frac{1}{\sqrt{2\mu_{red} E_{Stoß}}} \qquad \text{z. B.} \quad \lambda\!\!\!^{-} \approx 0,1 \quad \text{bei } E_{Stoß} = 1 \text{ eV} .$$

Das stoßende Atom bewegt sich also quasi-klassisch in dem gegenüber der Wellenlänge langsam variierenden Wechselwirkungspotential. Der Erwartungswert für r(t) ist praktisch gleich der klassischen Bahnbewegung , bis auf die unmittelbare Umgebung des Umkehrpunktes , s. u. Wir lösen daher die Aufgabe (32) nach folgendem Näherungsverfahren :

Wir nehmen an, daß die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen verschiedenen Molekülzuständen so klein ist , daß der größte Teil der H-Atome elastisch gestreut wird und der Molekülzustand sich während des Stoßes praktisch nicht verändert . Wir berechnen deshalb die Bewegung des H-Atoms für festes s und zwar klassisch. Es ergibt sich eine Bahnbewegung $r = r(t; B, E_{Stoß})$, die vom Stoßparameter B und der relativen Stoßenergie abhängt . Somit befindet sich das Molekül in einem zeitabhängigen Potential V(s , r(t)) . In zeitabhängiger Störungsrechnung kann man dann die Übergangswahrscheinlichkeiten $w_{\nu\mu}(B, E_{Stoß})$ in andere Molekülzustände ausrechnen. Der Wirkungsquerschnitt ergibt sich durch Summierung über alle Stoßparameter , wenn man wie üblich einen Strom von H-Atomen mit allen möglichen B einfallen läßt .

Diese Berechnung des Wirkungsquerschnitts $\sigma_{\nu\mu}(E_{Stoß})$ entspricht der distorted-waves-Näherung, indem die Bewegung der stoßenden Atome in einem durch den Stoß unbeeinflußten Potential stattfindet, und die elastische Streuwelle dann die Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt. Der grundsätzliche Mangel dieses Verfahrens liegt darin, daß der Hauptbeitrag der Wechselwirkung durch Stöße mit kleinen Stoßparametern geleistet wird und zwar in der Nähe des Umkehrpunktes der Radialbewegung. Gerade dort aber ist die Wellenlänge der Relativbewegung groß, weil in diesem Bereich nicht nur die Radialenergie, sondern auch der Zentrifugalterm klein werden. Eine Prüfung dieses Verfahrens durch die Quantenmechanik ist deshalb angebracht. Sie wird in Abschnitt 6 durchgeführt werden.

Die Bewegung eines Teilchens der Masse μ_{rel} und der anfänglichen Energie

$$E_{Stoß} = \frac{1}{2\mu_{rel}} p^2 = \frac{\mu_{rel}}{2} v^2 \tag{33}$$

in einem reinen Zentralpotential

$$V(r) \equiv V(r, s = s_0) - V_{Mol} = aV_0 e^{-br} \tag{34}$$

ist eine ebene Bahn mit den Anfangsbedingungen B, v und dem zeitlich konstanten Drehimpuls $|\vec{m}| = \mu_{rel} \cdot v \cdot B$. Wir wählen die Zeitskala so, daß bei t = 0 die stärkste Annäherung erfolgt:

r(t = 0) ≡ r_0 = klassischer Umkehrpunkt der Bewegung

r_o erhält man aus dem Energiesatz $\dot{r}^2 = 0$ und

$$\frac{m^2}{2\mu_{rel} r_o^2} + aV_0 e^{-br_o} = E_{Stoß}$$

d.h. B, $E_{Stoß}$ bestimmen ein r_o nach der Gleichung

$$1 - \frac{B^2}{r_o^2} - \alpha e^{-br_o} = 0 \tag{35}$$

wobei

$$\alpha =_{Def} \frac{aV_0}{E_{Stoß}} \tag{35a}$$

r_o ergibt sich graphisch nach Abb. 6 , woraus man leicht für verschiedene Energien (α) die Abhängigkeit von B erkennt ; siehe auch Abb. 12 .

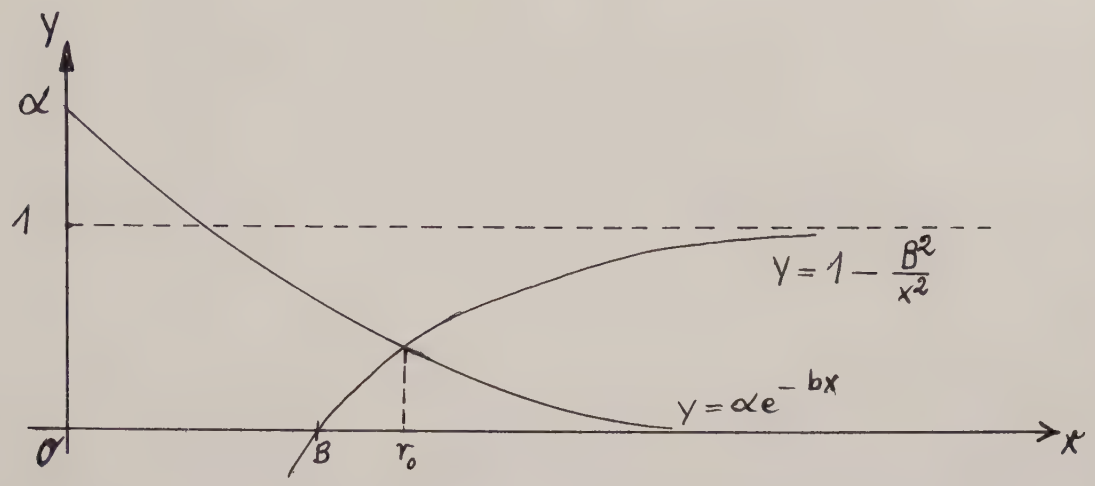


Abb. 6 Zusammenhang zwischen Stoßparameter und Umkehrpunkt .

Rechnerisch diskutiert man leichter die Umkehrfunktion $B = B(r_o)$. Während $B \in (0, \infty)$ ist $r_o \geq B$ und zwar

$$r_o \in \begin{cases} \left(\frac{1}{b} \ln \alpha, \infty\right) & \alpha \geq 1 \\ (0, \infty) & 0 \leq \alpha \leq 1 \end{cases} \tag{36}$$

Für kleinere Stoßenergien als das Potential beträgt die stärkste Annäherung

$$r_{min} = \frac{1}{b} \ln \alpha = \frac{1}{b} \left(\ln a V_o - \ln E_{Stoß} \right) \tag{37}$$

Für große Stoßenergien fliegt das Teilchen im Fall $B = 0$ über das Molekül hinweg . Die Umkehrfunktion

$$B(r_o) = r_o \sqrt{1 - \alpha e^{-b r_o}} \tag{38}$$

ist monoton

$$B' = \sqrt{1-\alpha e^{-br_0}} + \frac{\alpha b}{2} r_0 e^{-br_0} \frac{1}{\sqrt{1-\alpha e^{-br_0}}} \qquad (39)$$

B' ist nur 0 für $\alpha = 1$ und B = 0, sonst ist stets $r' = \frac{1}{B'}$ endlich. Man erhält

$$B'(r_{min}) = \begin{cases} \infty & \alpha > 1 \\ \sqrt{1-\alpha} & \alpha < 1 \end{cases} \qquad \text{Unstetigkeitsstelle } \alpha = 1 \qquad (40a)$$

$$r'(0) = \begin{cases} 0 & \alpha > 1 \\ \frac{1}{\sqrt{1-\alpha}} & \alpha < 1 \end{cases} \qquad " \qquad (40b)$$

Die Abb. 7 gibt für zwei typische Fälle von α den Verlauf der Funktion an. Während für große Stoßenergien r_o praktisch gleich B ist, weicht

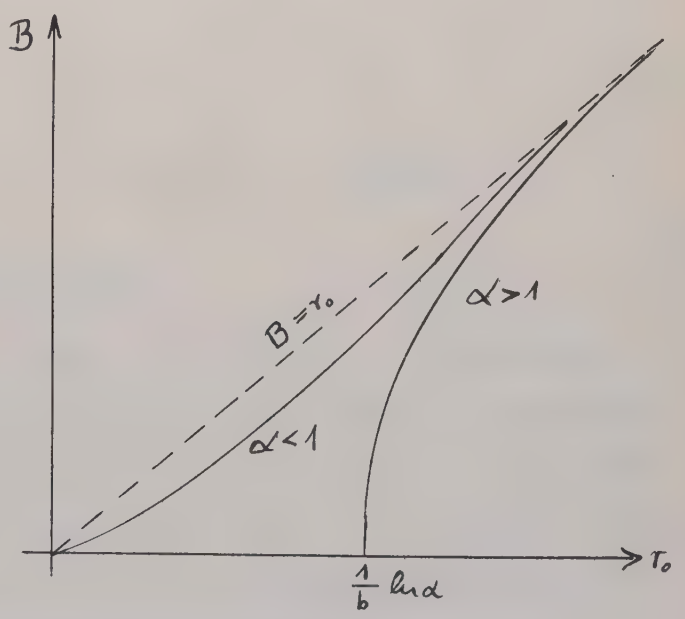


Abb. 7 $B = B(r_0; \alpha)$

Zusammenhang zwischen Stoßparameter, Umkehrpunkt und Energie.

für kleine $E_{Stoß}$ dagegen r_o beträchtlich von B ab, was anschaulich evident ist.

Die Radialbewegung r(t) ist Lösung der Gleichung

$$\frac{1}{2}\mu_{rel}\dot{r}^2 - E_{Stoß}\left(1 - \frac{B^2}{r^2}\right) + aV_o e^{-br} = 0 \qquad (41)$$

mit der Anfangsbedingung r(0) = r_o und der Symmetrie hinsichtlich der Zeit stärkster Annäherung r(-t) = r(t) . Für kleine Zeiten kann man (41) lösen durch

$$r = r_o + \frac{\beta}{2}t^2 \qquad (42a)$$

mit $$\beta \equiv \frac{1}{\mu_{rel}}\left(\frac{2E_{Stoß}B^2}{r_o^3} + baV_o e^{-br_o}\right) \qquad (42b)$$

Das stoßende Teilchen "fällt" oder "steigt" unter der konstanten Beschleunigung

$$\beta = \frac{2E_{Stoß}}{\mu_{rel}r_o}\left(1 - \alpha e^{-br_o} + \frac{\alpha b}{2}r_o e^{-br_o}\right) > 0 \quad \text{für alle B , } E_{Stoß} \qquad (42c)$$

Diese Näherung gilt , solange

$$\frac{\beta}{2}t^2 < r_o \qquad \text{und} \qquad b\frac{\beta}{2}t^2 < 1 \qquad (43)$$

Genauer wäre r(t) numerisch durch Integration der Gleichung

$$vt = \int_{r_o}^{r} \frac{dr}{\sqrt{1 - \frac{B^2}{r^2} - \alpha e^{-br}}} \qquad (44)$$

zu finden . Für große Zeiten ist $r(t) \approx vt + \tilde{r}_o$ siehe Abb. 8 . Nimmt man für ganz r(t) die quadratische Näherung (42) , dann schneidet man das Potential $\sim e^{-br(t)}$ für große Zeiten zu schnell ab . Dieses wäre etwas auszugleichen , indem man β um einen Faktor $\delta \sim$ 0, 9 verkleinert . Wir wollen uns auf diese , in der durch (43) begrenzten Umgebung des wichtigsten Punktes der Bahnbewegung gültige Näherung beschränken (analog bei BAUER [7]) .

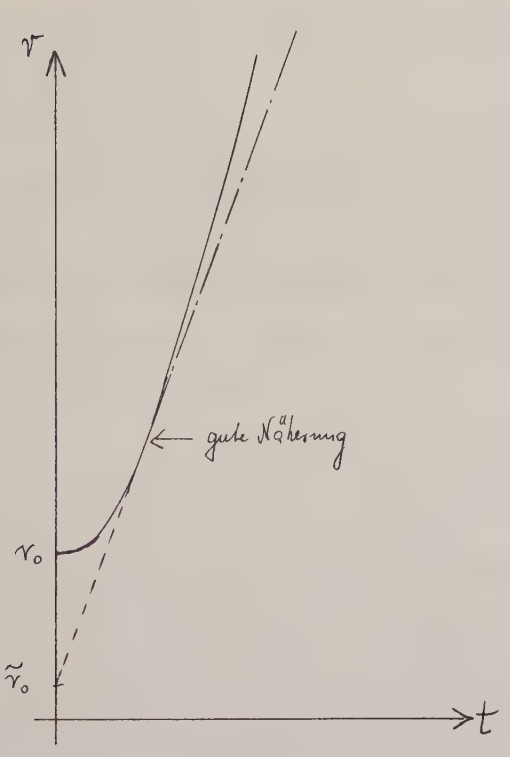


Abb. 8 r = r(t)

Weg-Zeit-Kurve des stoßenden H-Atoms

Der zeitabhängige Molekül-HAMILTON-Operator lautet somit

$$H(t) = -\frac{1}{2\mu}\nabla_s^2 - V_0 K(s) + aV_0 e^{-br_0 - b\frac{\beta}{2}t^2} \tag{45}$$

$$H(t) \equiv H_0 + H_1(t) \tag{46a}$$

$$H_0 = H(-\infty) = H(+\infty) = -\frac{1}{2\mu}\nabla_s^2 - V_0 K(s) \tag{46b}$$

Der Molekülzustand zur Zeit t ergibt sich aus

$$-\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi(s,t) = H(t)\,\psi(s,t) \tag{47}$$

Anfangsbedingung $\lim_{t\to-\infty} \psi(s,t) = \psi_{E_0, l_0, m_0}(s)\, e^{-iE_0 t}$ (47a)

Weil die Störung $H_1(t)$ radialsymmetrisch ist, gibt es keine Übergänge zu anderen Drehimpulsen als l_0, m_0. Wir werden in dieser Arbeit stets

den Fall $l_o = m_o = 0$ betrachten und diesen Index in Zukunft fortlassen. Der Ansatz

$$\psi(\delta,t) = \sum_v A_{E_v}(t)\,\psi_{E_v}(\delta)\,e^{-iE_vt} + \int_0^\infty A_E(t)\,\psi_E(\delta)\,e^{-iEt}\,dE \qquad (48)$$

mit der Anfangsbedingung $A_{E_{v_o}}(-\infty) = 1$, alle anderen Entwicklungskoeffizienten 0 , gibt als erste störungstheoretische Lösung von (47) zur Zeit $t \longrightarrow +\infty$

$$A^{(1)}_{E_v} = \delta_{vv_o} - i\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\psi_{E_v}(\delta),\, H_1(t)\,\psi_{E_{v_o}}(\delta)\right) e^{-i(E_{v_o}-E_v)t}\,dt \qquad (49)$$

Unter Ausnutzung der speziellen Form von $H_1(t)$ heißt

$$A^{(1)}_{E_v} = \delta_{vv_o} + i\,V_{E_vE_{v_o}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-br(t)+i(E_v-E_{v_o})t}\,dt \qquad (50)$$

wenn die Übergangswahrscheinlichkeit innerhalb des Moleküls eingeführt ist durch

$$V_{EE_o} = a\left(\psi_E(\delta), V(s)\,\psi_{E_o}(\delta)\right) \qquad (51)$$

Die zeitliche Integration läßt sich in der Näherung (42) für $r(t)$ ausführen und ergibt

$$\sqrt{\frac{2\pi}{b\delta\beta}}\; e^{-br-\frac{(E-E_o)^2}{2b\delta\beta}}$$

Während sich aus (50) nicht die elastische Streuung ausrechnen läßt , weil man nicht konsequent in der ersten Näherung ist , erhält man die unelastischen Wirkungsquerschnitte durch folgende Überlegung : Ein H-Atom , das unter dem Stoßparameter B mit der Energie $E_{Stoß}$ an dem H_2-Molekül gestreut wird , erzeugt eine Übergangswahrscheinlichkeit $|A^{(1)}_{E_v}(B, E_{Stoß})|^2$ bzw. $|A^{(1)}_E|^2 dE$ für Anregung in das Energieintervall E , E+dE im Kontinuum des Moleküls . Fällt ein Teilchenstrom der konstanten Flächendichte n auf das H_2-Molekül , also $2\pi B dB \cdot n$ Teilchen mit dem Stoßparameter B , dann ist der Wirkungsquerschnitt [13]

$$\sigma_{E_vE_{v_o}}(E_{Stoß}) = 2\pi \int B \cdot |A^{(1)}_{E_v}(B, E_{Stoß})|^2\,dB \qquad (52)$$

Der Wirkungsquerschnitt für die Dissoziation lautet

$$\sigma_{E_0,\mathrm{Diss}}(E_{\mathrm{Stoß}}) = 2\pi \int_0^\infty dB \cdot B \cdot \int_0^{E_{max}} dE \mid A_E^{(1)}(B, E_{\mathrm{Stoß}}) \mid^2 \tag{53}$$

wo $E_{max} = E_{\mathrm{Stoß}} + E_o$ = Gesamtenergie des Anfangszustandes .

Wir erhalten also

$$\sigma_{E_0 E}(E_{\mathrm{Stoß}}) = \frac{4\pi^2}{b\delta} |V_{EE_0}|^2 \int_0^\infty \frac{1}{\beta} e^{-2br_0 - \frac{(E-E_0)^2}{b\delta\beta}} B\,dB$$

Die Abhängigkeit von B bzw. $E_{\mathrm{Stoß}}$ steckt in β durch

$$\beta = \beta(r_0) = \frac{2E_{\mathrm{Stoß}}}{\mu_{rel} r_0}\left(1 - \alpha e^{-br_0} + \alpha \frac{b}{2} r_0 e^{-br_0}\right)$$

$$= \frac{2E_{\mathrm{Stoß}}}{\mu_{rel} r_0} \cdot \frac{BB'}{r_0} \tag{54}$$

Es folgt

$$\sigma_{E_0 E}(E_{\mathrm{Stoß}}) = \frac{2\pi^2 \mu_{rel} |V_{EE_0}|^2}{b\delta E_{\mathrm{Stoß}}} \int_{r_{min}}^\infty dr_0 \cdot r_0^2 \cdot e^{-2br_0 - \frac{(E-E_0)^2 \mu_{rel}}{2b\delta E_{\mathrm{Stoß}}} r_0 \cdot \chi(r_0)} \tag{55}$$

wobei die Abkürzung

$$\chi(r_0) = \left(1 - \alpha e^{-br_0} + \frac{\alpha b}{2} r_0 e^{-br_0}\right)^{-1} = \left(\frac{B^2}{r_0^2} + \frac{\alpha b}{2} r_0 e^{-br_0}\right)^{-1} \tag{56}$$

eingeführt wurde und

$$r_{min} = \begin{cases} \frac{1}{b} \ln \alpha & \alpha \geq 1 \\ 0 & 0 < \alpha \leq 1 \end{cases} \tag{57}$$

Zur Berechnung des Integrals über den Stoßparameter (55) muß die Funktion $\chi(r_0)$ genauer diskutiert werden. Für große r_0 geht $\chi(r_0) \longrightarrow 1$, der Exponent verläuft also im wesentlichen proportional r_0 . An der unteren Integrationsgrenze ist

$$\chi(r_{min}) = \begin{cases} \frac{2}{\ln \alpha} & \alpha \geq 1 \\ \frac{1}{1-\alpha} & 0 < \alpha \leq 1 \end{cases} \tag{58}$$

Der Nenner ist stets positiv und kann nur verschwinden für $\alpha = 1$ und $B = 0$. Die Funktion hat eine Extremstelle , nämlich ein Minimum bei $r_E = \frac{3}{b}$ mit dem Funktionswert

$$x(r_E) = \frac{1}{1+\frac{\alpha}{2e^3}} < 1 \qquad \text{für alle } \alpha$$

Der Verlauf der ganzen Funktion ist für einige Werte von α in Abb. 9 angegeben worden.

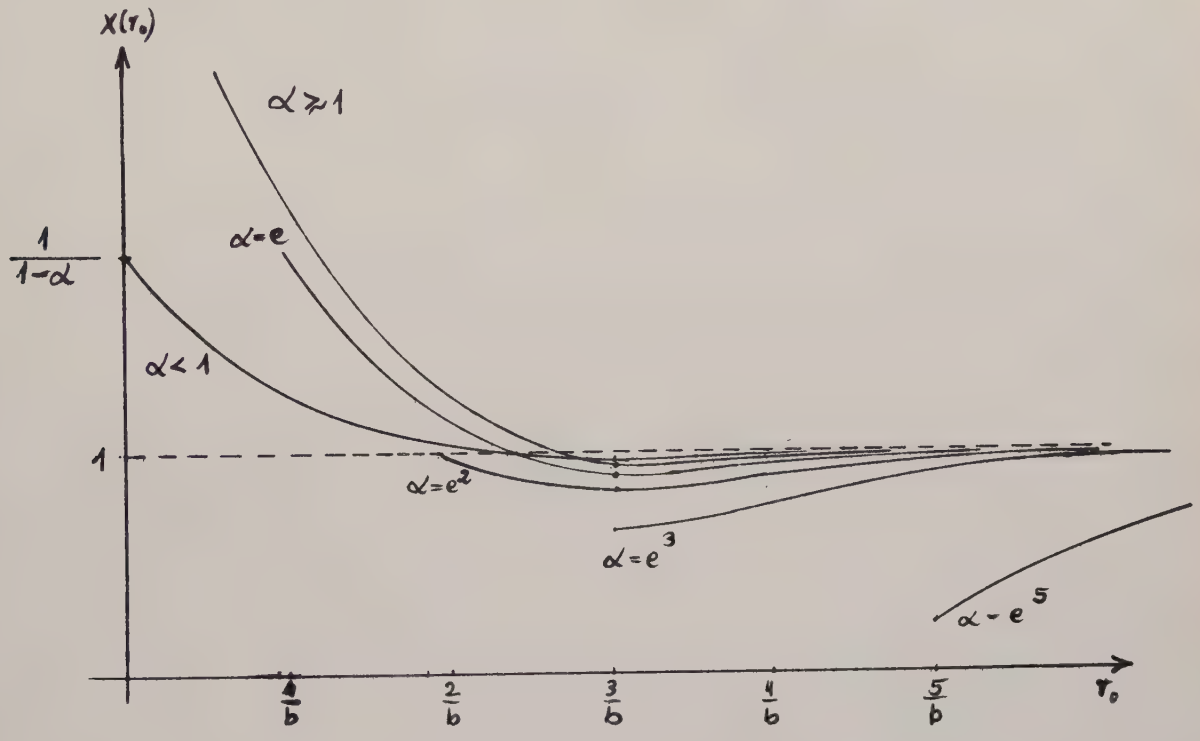


Abb. 9 Korrekturfunktion $x(r_0)$ mit Energie (α) als Parameter

Für kleine α , d. h. große Stoßenergien , beginnt der Integrationsbereich bei $r_o = 0$. $x(r_o)$ ist praktisch nur bis zum Minimum von 1 verschieden. Für $\alpha \approx 1$, also für $E_{Stoß} \approx aV_o$ ist für kleine r_o x sehr viel größer als 1 . Bei kleineren Stoßenergien beginnt der Integrationsbereich bei immer größeren r_{min} , das Minimum wird gar nicht mehr angenommen . Für die Integration in (55) ist nur der Anfangsbereich bedeutsam , dessen Reichweite $\leq (2b)^{-1}$ ist . Wir wollen deshalb $x(r_o)$ durch eine Konstante x_o ersetzen und zwar den Wert der Funktion an der Stelle $r_{min} + \frac{1}{2b}$

$$x_0 = x_0(\alpha) = \begin{cases} \dfrac{1}{1 + \dfrac{2\ln\alpha - 3}{4\sqrt{e}}} & \alpha \geq 1 \\ \dfrac{1}{1 - \dfrac{3\alpha}{4\sqrt{e}}} & 0 < \alpha \leq 1 \end{cases} \qquad \text{(stetig bei } \alpha = 1 \text{)} \qquad (59)$$

Nunmehr ist die Integration leicht durchführbar . Mit der Abkürzung

$$\nu =_{Def} 2b + \frac{(E-E_0)^2 \mu_{rel}}{2b\,\delta E_{Stopß}} \cdot x_0 = \nu(\alpha) \qquad (60)$$

erhält man

$$\sigma_{E_0 E}(E_{Stopß}) = \frac{4\pi^2 |V_{EE_0}|^2 \mu_{rel}}{b\,\delta E_{Stopß}} \frac{1}{\nu^3} \begin{cases} e^{-\nu r_{min}} \left(1 + \nu r_{min} + \frac{1}{2}\nu^2 r_{min}^2\right) & \alpha \geq 1 \\ 1 & 0 < \alpha \leq 1 \end{cases} \qquad (61)$$

$$\alpha \equiv \frac{a V_0}{E_{Stopß}}$$

5. Der Kasten als Molekülmodell

Zur Auswertung der allgemeinen Ausdrücke für den Wirkungsquerschnitt braucht man die Übergangskoeffizienten

$$V_{EE'} = a\left(\psi_E(\delta), V(s)\,\psi_{E'}(\delta)\right) \tag{62}$$

Für die rein quantenmechanische Lösung des adiabatischen Streuproblems (32) werden auch die Diagonalelemente der Übergangsmatrix gebraucht , so daß jetzt eine ausführliche Diskussion erfolgen soll . Dazu benötigt man die Eigenfunktionen $\psi_{E,l,m}(\delta)$ des Molekülpotentials V(s) . Sie sind Lösungen der Eigenwertgleichung

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\nabla_\delta^2 + V(s)\right]\psi_{E,l,m}(\delta) = E_{mol}\,\psi_{E,l,m}(\delta) \tag{63}$$

Für V(s) hat man z. B. das MORSE-Potential gewählt oder , wenn man nur kleine Änderungen der Gleichgewichtslage des Moleküls zu betrachten brauchte , das Oszillator-Potential . Wir wollen unserem Modell gemäß für

$$V(s) = -V_0\,K(s) \qquad K(s) = \begin{cases} 1 & s<R \\ 0 & s>R \end{cases} \tag{64}$$

verwenden . Wegen der Kugelsymmetrie haben die Eigenfunktionen die Gestalt

$$\psi_{E,l,m} = s^{-1}\varphi_{E,l}(s)\,Y_m^l(\vartheta,\phi) \tag{65}$$

Die Y_m^l sind die Kugelfunktionen . Der Ortsteil genügt der Radialwellengleichung

$$\varphi''_{E,l}(s) + \left[2\mu E_{mol} - \frac{l(l+1)}{s^2} - 2\mu V(s)\right]\varphi_{E,l}(s) = 0 \tag{66}$$

Wir diskutieren den Spezialfall $l = 0$ und das Kastenpotential . Die Lösungen der Radialwellengleichung

$$\varphi_E'' + \left[2\mu E + 2\mu V_0 K(s)\right]\varphi_E = 0 \tag{67}$$

heißen

im diskreten Spektrum $$\varphi_{E_\nu}(s) = \begin{cases} a_\nu \sin k_\nu s & s<R \\ b_\nu e^{-\varkappa_\nu s} & s>R \end{cases} \qquad (68)$$

im kontinuierlichen Spektrum $$\varphi_E(s) = \begin{cases} a_E \sin ks & s<R \\ b_E \sin(Ks+\delta_E) & s>R \end{cases} \qquad (69)$$

wobei die Wellenzahlvektoren verwendet werden

innen, $s<R$: $$k = +\sqrt{2\mu(E+V_0)} \qquad E > -V_0 \text{ beliebig} \qquad (70a)$$

außen, $s>R$ $$K = +\sqrt{2\mu E} \qquad E > 0 \qquad (70b)$$

$$\varkappa = +\sqrt{2\mu|E|} = +\sqrt{-2\mu E} \qquad E > 0 \qquad (70c)$$

Es gilt die Beziehung

$$k^2 - k'^2 = \begin{cases} K^2 - K'^2 & \text{wenn } E, E' > 0 \\ \varkappa'^2 - \varkappa^2 & \text{" } E, E' < 0 \end{cases} \qquad (71)$$

Die diskreten Terme werden durch die Anschlußbedingung an der Stelle s = R bestimmt.

$$a_\nu \sin k_\nu R = b_\nu e^{-\varkappa_\nu R} \qquad (72a)$$

$$k_\nu a_\nu \cos k_\nu R = -\varkappa_\nu b_\nu e^{-\varkappa_\nu R} \qquad (72b)$$

$$\operatorname{tg} k_\nu R = -\frac{k_\nu}{\varkappa_\nu} \qquad (73)$$

$k_v R$ muß also im II. , IV. , ... Quadranten liegen . $k_v = 0$ ist kein Eigenwert . Für jeden Eigenwert gilt

$$sgn(\sin k_v R) = -sgn(\cos k_v R) \tag{74}$$

Definiert man die dimensionslose Größe

$$\omega =_{Def} \sqrt{2\mu V_0 R^2} \tag{75}$$

als Maß für die Termzahl im Kasten , dann heißt die Eigenwertgleichung

$$|\sin k_v R| = \frac{k_v R}{\omega} \tag{76}$$

mit allein den Lösungen im II. , IV, ... Quadranten .
Damit beim speziellen Fall des H_2-Moleküls 15 Terme in dem Ersatzpotential vorhanden sind , wie sie spektroskopisch für den Drehimpuls $\ell = 0$ bekannt sind , muß offenbar sein

$$15\pi - \frac{\pi}{2} \lesssim \omega \leq 15\pi + \frac{\pi}{2} \tag{77}$$

Eine genauere Festlegung wäre empirisch z. B. durch Angaben über die Wirkung des ersten virtuellen Zustandes möglich , s. u. Als weitere Anpassung an das H_2-Molekül legen wir den tiefsten Term k_o so , daß er gerade um die Dissoziationsenergie unter 0 liegt , d. h.

$$-E_o = E_D = 4,76 \text{ eV} \tag{78}$$

und erhalten

$$V_o = 4,8 \text{ eV} \approx E_D \tag{79}$$

Daraus folgt ein Kastenradius

$$R = \frac{\omega}{\sqrt{2\mu V_o}} = 2,6 \tag{80}$$

wobei R wegen der Ungenauigkeit in ω auf etwa 3% unsicher ist .
Demgegenüber ist die Gleichgewichtslage s_o beim H_2-Molekül $s_o = 1,4$.
(79) ergibt sich , weil das reale Molekülpotential oben breiter wird als der Kasten .

Diese Angaben über das Kastenpotential sind oben bei der Aufstellung des Modellpotentials berücksichtigt worden.
Die Terme des Kastens liegen im k-Raum praktisch äquidistant mit einem Abstand $\approx \pi$. Die Energieterme heißen

$$E_n = -V_0 + \frac{1}{2\mu R^2}(k_n R)^2 \approx -V_0 + \frac{\pi^2}{2\mu R^2}(n+1)^2$$

bzw. (für nicht zu hohe Terme)

$$\varepsilon_n \approx -1 + \frac{\pi^2}{\omega^2}(n+1)^2 = -1 + \left(\frac{n+1}{N}\right)^2 \tag{81}$$

mit der dimensionslosen Energiemessung

$$\varepsilon = \underset{\text{Def}}{} \frac{E_{\text{Mol}}}{V_0} \tag{82}$$

und $N \equiv \frac{\omega}{\pi} \approx$ Zahl der Terme . Der Termabstand wächst zu höheren Energien und zwar gilt

$$\Delta\varepsilon_n = \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = \frac{2n+3}{N^2} \tag{83}$$

Der energetische Abstand der beiden tiefsten Schwingungsniveaus ist

$$\Delta\varepsilon_0 \approx \frac{3}{225} \quad , \text{ d.h.} \quad \Delta E_{01} \approx 0{,}064\ \text{eV} \tag{84}$$

Beim realen H_2-Molekül nimmt der Termabstand zwischen höheren Termen ab. Die größte Energiedifferenz befindet sich zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten . Es gilt [12] .

$$H_2: \quad \Delta E_{01} = 0{,}516\ \text{eV} \tag{85}$$

Wo es auf die Größe der Abstände der einzelnen Terme ankommt , ist das Kastenmodell also eine schlechte Näherung für das Molekül .

Nun sind die Wellenfunktionen noch zu normieren. Wir wählen die Normierung auf die Energie- δ -Funktion .

$$\int \psi^*_{E,l,m}(\vec{r})\, \psi_{E',l',m'}(\vec{r})\, d^3r = \delta_{mm'}\delta_{ll'} \begin{cases} \delta_{E,E'} \\ \delta(E-E') \end{cases} \tag{86}$$

was sich auf den Radialteil überträgt

$$\int_0^\infty \varphi^*_{E,\ell}(s)\,\varphi_{E',\ell}(s)\,ds = \begin{cases} \delta_{E_v E_{v'}} \\ \delta(E-E') \end{cases} \qquad (87)$$

Man findet für die inneren Teile der Wellenfunktion , die später gebraucht werden

$$a_v = \sqrt{\frac{2x_v}{1+Rx_v}} \qquad \text{diskretes Spektrum} \qquad (88)$$

$$a_E = \sqrt{\frac{2\mu}{\pi}\cdot\frac{K}{K^2+2\mu V_0\cos^2 kR}} \qquad \text{kontinuierliches Spektrum} \qquad (89)$$

Das Verhalten von a_E mit der Energie E wird gekennzeichnet durch die Funktion

$$y(\varepsilon) \equiv \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\varepsilon + \cos^2\omega\sqrt{1+\varepsilon}} \qquad (90)$$

und es gilt

$$a_E = a_0\sqrt{y(\varepsilon)} \qquad (91)$$

mit $$a_0 \equiv \sqrt{\frac{2\mu R}{\pi\omega}} = \left(\frac{2\mu}{\pi^2 V_0}\right)^{1/4} \qquad (92)$$

Mit den Zahlenwerten vom H_2-Molekül errechnet man

$$a_0 = (1054)^{1/4} = 5,7 \qquad (93)$$

Die Herleitung von (88) erfolgt unmittelbar unter Verwendung der Anschlußbedingungen (72) und der Eigenwertgleichung (76) . Für das kontinuierliche Spektrum berechnet man

$$\mathcal{J}(E,E') \equiv \int_0^\infty \varphi^*_{E',\ell}(s)\varphi_E(s)\,ds = \lim_{r\to\infty}\frac{1}{2\mu(E'-E)}\left(\varphi^*_{E'}\varphi'_E - \varphi^{*\prime}_{E'}\varphi_E\right)\Big|_0^r$$

und bestimmt zuerst b_E durch die Bedingung

$$1 = \int_{E-\tilde{\varepsilon}}^{E+\tilde{\varepsilon}} \mathcal{J}(E,E')\,dE' \quad ; \qquad \text{es folgt } |b_E|^2 = \frac{2\mu}{\pi K} \qquad \text{siehe auch [16] .}$$

Die Anschlußbedingung liefert dann (89) .

Jetzt kann man die reelle , symmetrische Kopplungsmatrix $V_{EE'}$ ausrechnen

$$V_{EE'} = -aV_0\, a_E a_{E'} \int_0^R \sin ks \sin k's\, ds \tag{94}$$

Bei den Diagonalelementen ist der letzte Faktor praktisch energieunabhängig :

$$\int_0^R \sin^2 ks\, ds = \frac{R}{2}\left(1 - \frac{\sin kR \cos kR}{kR}\right)$$

Im diskreten Spektrum lautet der zweite Summand unter Verwendung der Eigenwertgleichung $+\frac{\cos kR}{\omega} \lesssim \frac{1}{15\pi}$ für den tiefsten Term . Er ist praktisch 0 für die höheren Terme . Im kontinuierlichen Spektrum ist $kR \gtrsim 15\,\pi$, d.h. das zweite Glied ist höchstens 2% vom ersten . Man bekommt für die Diagonalglieder also

$$V_{EE} = -aV_0 \frac{R}{2} a_E^2 = \begin{cases} -aV_0 \dfrac{R x_v}{1 + R x_v} = -aV_0 \dfrac{\sqrt{-\varepsilon_v}}{\frac{1}{\omega} + \sqrt{-\varepsilon_v}} & \varepsilon_v < 0 \\ -aV_0 \dfrac{\mu R^2}{\pi \omega}\, y(\varepsilon) = -\dfrac{a\omega}{2\pi}\, y(\varepsilon) & \varepsilon > 0 \end{cases} \tag{95}$$

Der Verlauf der Funktion V_{EE} mit der Energie $\varepsilon = \frac{E}{V_0}$ ist in Abb. 10 und Abb. 11 dargestellt . Er hängt , insbesondere für das kontinuierliche Spektrum , wesentlich von der genauen Termlage ab , d.h. von dem genauen Wert von ω . Im diskreten Spektrum ist V_{EE} praktisch von E unabhängig bis auf evtl. den obersten Term , wenn dieser zu nahe an der Grenze zum Kontinuum liegt . Dann befinden sich die Molekülatome schon beträchtlich in Abständen $s > R$, so daß die potentielle Energie klein ist . Für alle anderen Terme befindet sich das Molekül die größte Zeit innerhalb des Kastens . Im Kontinuum schwankt $y(\varepsilon) \sim V_{EE}$ um eine mittlere Kurve mit immer kleineren Ausschlägen für wachsende ε . Für größere Energien fällt der Kopplungskoeffizient $\sim \frac{1}{\sqrt{E}}$ ab . Bei kleinen ε ist die Höhe der Amplitude durch den genauen Wert von $\omega \equiv (15 + x)\pi$ bestimmt. Die Lage des ersten

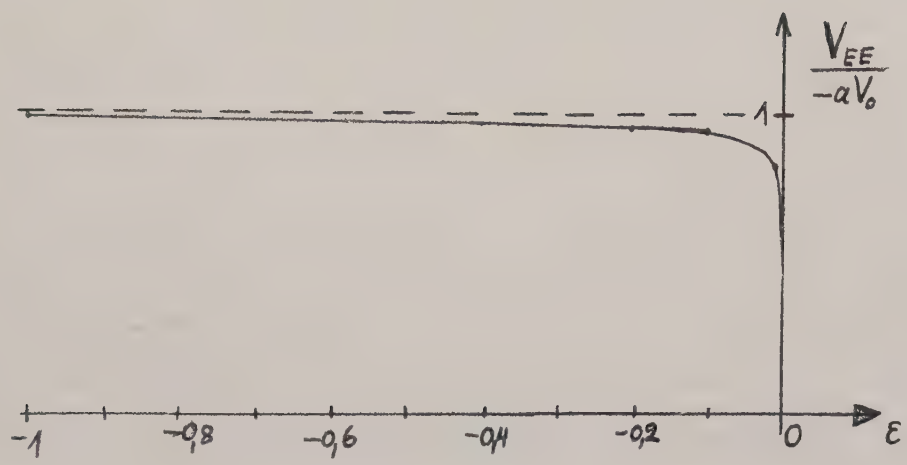


Abb. 10 V_{EE} im diskreten Spektrum ε_ν

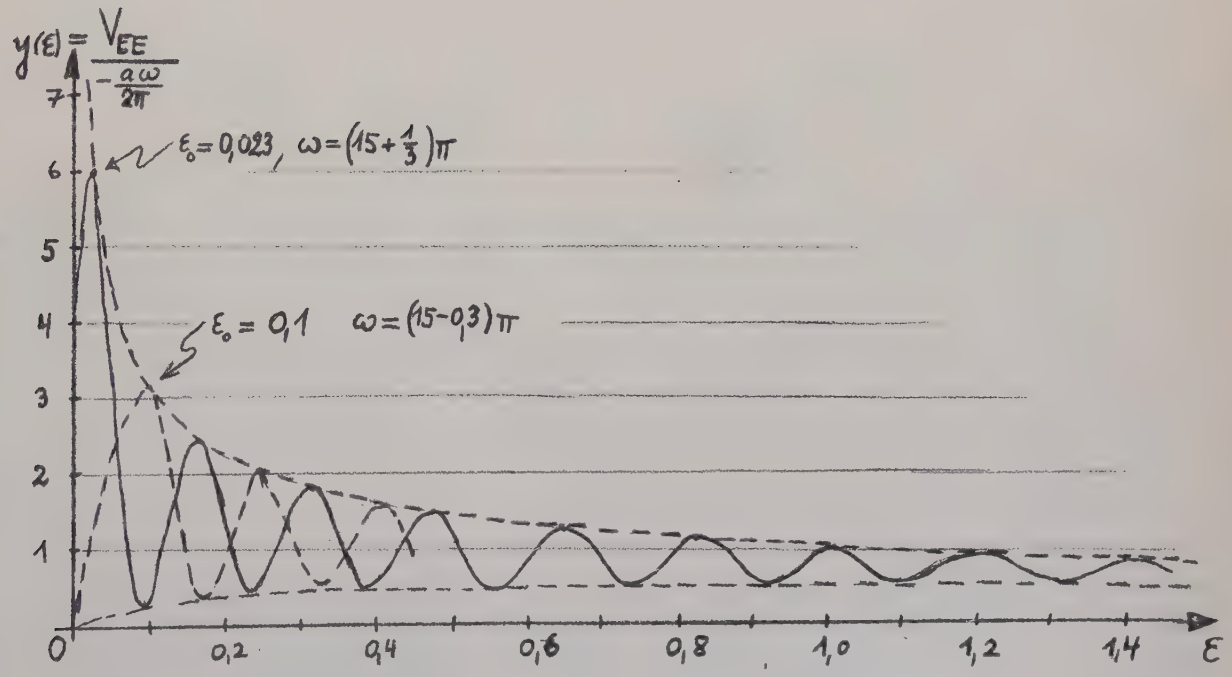


Abb. 11 $V_{EE} \sim y(\varepsilon)$ im kontinuierlichen Spektrum

Maximums ε_o hängt mit x zusammen nach Tabelle 1 .

Tab. 1

x	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	0	$-0,3$	$-\frac{2}{5}$
ε_o	0	$0,014$	$0,023$	$0,034$	$0,068$	1	$0,12$

Mit größer werdendem ω wandert $y(\varepsilon)$ nach links , das erste Maximum wird immer größer , die Breite kleiner . Der Rest der Kurve bleibt im wesentlichen unverändert. An der Stelle $\omega = (15+\frac{1}{2})\pi$ wandert ein neuer Term in den Potentialtopf .

V_{EE} ist der Erwartungswert der potentiellen Energie im Zustand ψ_E, also ein Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Wechselwirkungsbereich . Die Maxima sind der Ausdruck der quasi-gebundenen Zustände des Molekül-HAMILTON-Operators . Das erste starke Maximum gibt durch Lage und Stärke den Einfluß des ersten virtuellen Zustandes an .

Die Nichtdiagonal-Glieder diskutieren wir in drei Gruppen .

i) $E \neq E'$, beides diskrete Terme .

Unter Benutzung der Eigenwertgleichung (76) erhält man

$$\int_0^R \sin ks \sin k's \, ds = (\pm) \frac{kR \cdot k'R}{\omega^2 (x+x')} \tag{96}$$

wobei das + -Zeichen gilt , wenn eine gerade Zahl von Termen zwischen k und k' liegt . Somit

$$V_{E_v E_{v'}} = \mp \frac{2aV_0}{\omega^2} \sqrt{\frac{Rx_v}{1+Rx_v}} \sqrt{\frac{Rx_{v'}}{1+Rx_{v'}}} \frac{k_v R \cdot k_{v'} R}{Rx_v + Rx_{v'}} \tag{97}$$

$$V_{E_v E_{v'}} \approx \mp \frac{2aV_0}{\omega^2} \frac{k_v R \cdot k_{v'} R}{Rx_v + Rx_{v'}} = \mp \frac{2aV_0}{\omega} \frac{\sqrt{1+\varepsilon_v} \cdot \sqrt{1+\varepsilon_{v'}}}{\sqrt{-\varepsilon_v} \cdot \sqrt{-\varepsilon_{v'}}} \tag{98}$$

Für das Verhältnis der Nichtdiagonal- zu den Diagonalelementen , deren

Kleinheit das störungstheoretische Verfahren erst rechtfertigt , erhält man

$$\left|\frac{V_{E_\upsilon E_{\upsilon'}}}{V_{E_\upsilon E_\upsilon}}\right| = \frac{2}{\omega}\,\frac{\sqrt{1+\varepsilon_\upsilon}\cdot\sqrt{1+\varepsilon_{\upsilon'}}}{\sqrt{-\varepsilon_\upsilon}\cdot\sqrt{-\varepsilon_{\upsilon'}}} \lesssim \begin{cases} \frac{2}{\omega N} \approx 2{,}8\cdot 10^{-3} & \text{für den Grundzustand } E_0 \\ 0{,}12 & \text{für den höchsten Zustand } E_{14} \\ 0{,}08 & \text{für } E_{13} \text{ nach } E_{14} \end{cases} \tag{99}$$

wobei für die Lage der Terme (81) bzw. für den zweithöchsten Term (83) verwendet worden ist . Insbesondere gilt

$$V_{0\to 1} = -\frac{4aV_0\pi^2}{\omega^3} \tag{100}$$

ii) $E \neq E'$, beides Kontinuums-Energien .

Die Überlappung der Wellenfunktionen läßt sich nicht mit Hilfe der Eigenwertbedingung vereinfachen und ergibt

$$\int_0^R \sin ks \sin k's\,ds = \frac{R}{2}\left[\frac{\sin(k-k')R}{(k-k')R} - \frac{\sin(k+k')R}{(k+k')R}\right]$$

was auch für $k \longrightarrow k'$ gilt . Der zweite Summand beträgt in der Nähe der Diagonalen etwa 3% vom ersten ; im allgemeinen sind beide klein , weil $kR \gtrsim 15\,\pi$ im Kontinuum . Da die Reichweite hinsichtlich k - k' im wesentlichen durch den ersten Summanden bestimmt wird , lassen wir den zweiten weg , so daß

$$V_{EE'} \approx -\frac{a}{2\pi}\sqrt{y(\varepsilon)}\sqrt{y(\varepsilon')}\;\frac{\sin\omega(\sqrt{1+\varepsilon}-\sqrt{1+\varepsilon'})}{\sqrt{1+\varepsilon}-\sqrt{1+\varepsilon'}} \tag{101}$$

und das Verhältnis zu den Hauptdiagonal-Gliedern wird

$$\frac{V_{EE'}}{V_{EE}} = \sqrt{\frac{y(\varepsilon')}{y(\varepsilon)}}\cdot\frac{\sin\omega(\sqrt{1+\varepsilon}-\sqrt{1+\varepsilon'})}{\omega(\sqrt{1+\varepsilon}-\sqrt{1+\varepsilon'})} \tag{102}$$

Der zweite Faktor begrenzt die Reichweite der mit den Diagonal-Elementen vergleichbaren Nichtdiagonal-Elemente auf der ε -Skala nach links und rechts bis (praktisch symmetrisch) .

$$\varepsilon' - \varepsilon = \pm\frac{2\pi}{\omega}\sqrt{1+\varepsilon} + \frac{\pi^2}{\omega^2} \approx \pm\frac{2\pi}{\omega} \approx \pm 0{,}13 \tag{103}$$

Neben dieser nur wenig von der Energie abhängenden Abschneidekurve ist die Größe der Nichtdiagonal-Elemente wegen des ersten Faktors in (102) sehr von der Lage der Hauptdiagonale abhängig . Betrachten wir einen ausgezeichneten Zustand $\mathcal{E}$ mit sehr großem $y(\varepsilon)$, dann fallen die Nichtdiagonal-Elemente mit wachsender Entfernung $\varepsilon' - \varepsilon$ schnell ab . Für einen Energiewert jedoch mit minimalem $y(\varepsilon)$ sind die beiden benachbarten ausgezeichneten Zustände noch stark angekoppelt ($V_{EE'}/V_{EE} \sim 2$ bis 3) . Weitere virtuelle Zustände werden durch den sin-Faktor abgeschnitten .

Wenn die Struktur des Molekülkontinuums bei der Dissoziation überhaupt eine wesentliche Rolle spielt , dann könnte man erwarten , daß in 0. Näherung die virtuellen Zustände angeregt werden . Ihre Zahl und Lage dürfte dann hauptbestimmend für die Winkelverteilung der gestreuten und dissoziierten Atome sowie für den Wirkungsquerschnitt sein . Beim realen Molekül fällt zwar das Potential auch stark genug mit s ab , so daß virtuelle Zustände zu erwarten sind . Es ist jedoch zu untersuchen , ob sie so stark ausgeprägt sind , daß sie sich physikalisch auswirken können. (Siehe auch [17] und die Diskussion in der Kernphysik.)

iii) Die Kopplung der diskreten Terme E_v an das Kontinuum E .

$$V_{E_v E}^{\,2} = \frac{a^2 \omega V_0}{2\pi} \cdot y(\varepsilon) \cdot \left[\frac{\sin(k-k_v)R}{(k-k_v)R} - \frac{\sin(k+k_v)R}{(k+k_v)R} \right]^2 \qquad (104)$$

wobei nur der Faktor $\frac{\sqrt{-\varepsilon_v}}{\gamma_\omega + \sqrt{-\varepsilon_v}} \approx 1$ gesetzt worden ist , was für alle Terme bis auf möglicherweise den höchsten genügend gut erfüllt ist . Für hochliegende Terme ist $k_v R$ von der Größenordnung $10\,\pi$, so daß der zweite Summand klein ist gegenüber dem ersten und dieser den Hauptbeitrag an der Grenze zum Kontinuum liefert .

Der Vergleich von $V_{E_v E}$ mit den Diagonalelementen im diskreten Spektrum ergibt

$$\frac{V^2_{E_v E}\, dE}{V^2_{E_v E_v}} = \frac{\omega}{2\pi}\, y(\varepsilon)\, d\varepsilon \left[\frac{\sin(k-k_v)R}{(k-k_v)R} - \frac{\sin(k+k_v)R}{(k+k_v)R} \right]^2 \qquad (105)$$

Wählt man als Breite $dE \approx \frac{1}{3}$ e V , was dem mittleren Termabstand im Kasten entspricht , dann erhält man $\approx \frac{1}{2}$ für den Faktor vor der Klammer . Die Ankopplung des Kontinuums ist also klein , es sei denn , E_v liegt sehr dicht an der Kontinuumsgrenze . Der erste virtuelle Zustand wird an die letzten diskreten Terme noch praktisch gleichberechtigt angekoppelt , besonders stark sogar , wenn er dicht über 0 liegt . Für die Berechnung der Anregung von hohen Molekülzuständen aus legt das (wie bereits oben erwähnt) wiederum nahe , in 0. Näherung nur die virtuellen Kontinuumszustände als quasi-gebunden zu behandeln und den Übergang zu ihnen als Hauptbeitrag zur Dissoziation anzunehmen .

Im Vergleich zu den Kontinuum-Diagonalelementen ist $V_{E_v E}$ stets klein .

6. Quantenmechanische Beschreibung der Relativbewegung

a) Zur Frage der Randbedingungen in der Mehrkanalstreutheorie

Es soll jetzt die streng quantenmechanische Behandlung der Gleichung (32) erörtert werden

$$\left(\frac{1}{2\mu_{red}} p^2 + \frac{1}{2\mu} q^2 + V(r,s) - E\right) \varphi(r,s) = 0 \qquad (106)$$

Aus der Diskussion in den vorigen Abschnitten ergibt sich, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten in andere Molekülzustände bei einem Stoß klein sind . Die meisten Stöße sind elastisch . Die elastische Streuung kann aber beträchtlich sein , denn aus den großen Werten für den klassischen Umkehrpunkt der Bewegung bei nicht allzu großen Stoßenergien folgt eine starke Abweichung der Wellenfunktion von der einfallenden ebenen Welle in der Nähe des Streuzentrums . Es bietet sich also die Methode der distorted waves [18] , [32] zur Lösung von (106) an .

Dazu ist die Frage der Randbedingungen zu klären , die für die Wellenfunktion $\varphi(r,s)$ zu fordern sind. $\varphi(r,s)$ beschreibt den einfachsten Fall eines Mehrkanal-Streuproblems . Während im Eingangskanal ein Molekül und ein Atom vorhanden sind , kann im Ausgangskanal entweder wiederum diese Situation vorliegen oder aber drei Wasserstoffatome fliegen auseinander . Anschaulich erwartet man also als Verhalten der Wellenfunktion für große r eine einlaufende ebene Welle und auslaufende Kugelwellen , jedoch für große s allein auslaufende Kugelwellen . Diese Randbedingungen geben auch bereits MOTT und MASSEY u. a. aus physikalischer Evidenz an . Eine Begründung der Randbedingungen sowohl im Einkanal- als auch im Mehrkanalfall kann nur durch die zeitabhängige Streutheorie erfolgen . Dies ist im Prinzip durch den Formalismus von LIPPMANN und SCHWINGER [19] , [20] geschehen , siehe auch die Überlegungen von GERJOUY [21] . Man rechtfertigt leicht die übliche Asymptotenbedingung in der

Einkanal-Streutheorie (z. B. [20] , Seite 193) . Für den Mehrkanalfall ist die Diskussion der LIPPMANN-SCHWINGER-Gleichung nicht so einfach , so daß bisher das asymptotische Verhalten der Wellenfunktion als eine evidente Verallgemeinerung des Einkanalfalls in der oben angegebenen Weise verwendet wurde , ohne es streng aus den Eigenschaften von H zu begründen , [20] , S. 200 .

Die Form der Randbedingung läßt sich so aus der quantenmechanischen (zeitabhängigen) Streutheorie herleiten :
Wenn der HAMILTON-Operator H ein Streusystem beschreibt (JAUCH [22] , TIXAIRE [23]) , dann ist

$$\varphi(r,\delta) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \varphi_\varepsilon(r,\delta)$$

wobei

$$\varphi_\varepsilon(r,\delta) = \frac{-i\varepsilon}{H-E-i\varepsilon}\,\phi \qquad (107)$$

(siehe auch FOLDY, TOBOCMAN [24]) . ϕ ist der Anfangszustand des Streuproblems , d. h. ein Wellenpaket . Im Einkanalfall darf man wegen der Ersetzung des als existierend vorausgesetzten zeitlichen Limes durch ein Limitierungsverfahren mit ebenen Wellen rechnen (Adiabaten-Hypothese) . Im Mehrkanalfall ist diesnoch nicht gezeigt worden [23] , so daß die Gleichungen evtl. erst nach Integration über eine Testfunktion (Wellenpaket) sinnvoll werden , wenn man für ϕ hinsichtlich der freien Bewegung ebene Wellen wählt .

$$\Phi = \psi_{E_0,l_0,m_0} \cdot e^{i p_0 \cdot r} \qquad (108)$$

$$\frac{1}{2\mu_{red}} p_0^2 = E_{Stoß} = E - E_0$$

Statt nun die Asymptotenbedingungen aus der Integraldarstellung (107) herzuleiten, diskutiert man besser die äquivalente Differentialgleichung für große Werte des Argumentes

$$(H - E - i\varepsilon)\,\varphi_\varepsilon = -i\varepsilon\phi \tag{109}$$

Die zeitliche Anfangswertbedingung ϕ des Streuproblems erscheint hier als Inhomogenität und bestimmt φ_ε völlig . Nach dem ε -lim ist der Einfluß von ϕ auf φ nur noch durch Bestimmung des asymptotischen Verhaltens gegeben . Man erkennt auf diese Weise , wie sich die in der zeitabhängigen Streurechnung gegebene Anfangsbedingung beim stationären Problem in eine Randbedingung verwandelt . Man sieht auch , daß ϕ gegenüber (108) noch in einigen Punkten abgeändert werden kann und trotzdem noch dasselbe Streuproblem beschreibt , wenn nur das richtige asymptotische Verhalten nicht geändert wird . Dies ist bekannt unter dem Namen "Unempfindlichkeiten der S-Matrix" , siehe z. B. HAAG [25] , BRENIG [26] oder auch in der Feldtheorie ECKSTEIN , TANAKA [27] . Bei stationärer Rechnung des Streuproblems sind also keine Unbestimmtheiten mehr möglich ; die Randbedingung umfaßt genau diejenigen Angaben über den Anfangszustand , die zur Festlegung des Streusystems unbedingt notwendig sind .

Aus (109) kann man nun allgemein das asymptotische Verhalten hinsichtlich einer Koordinate diskutieren , indem man hinsichtlich aller anderen Koordinaten nach einem vollständigen System entwickelt . So setzt man z. B. mit dem vollständigen System von Moleküleigenfunktionen ψ_λ

$$\varphi_\varepsilon = \sum_\lambda \psi_\lambda(\sigma)\, f_\lambda^\varepsilon(r) \tag{110}$$

Dann hat man statt (109) das System von Gleichungen zu lösen

$$\left(-\frac{1}{2\mu_{red}}\nabla_r^2 - \frac{1}{2\mu_{red}}p_s^2 - i\varepsilon\right) f_s^\varepsilon(r) + \sum_\lambda V_{s\lambda}(r)\, f_\lambda^\varepsilon(r) = -i\varepsilon\,\delta_{ss_0}\, e^{i p_{s_0}\cdot r} \tag{111}$$

mit der potentiellen Energiematrix

$$V_{s\lambda}(r) = \left(\psi_s(\sigma),\, [\,V(r,\sigma) - V(r\to\infty,\sigma)\,]\,\psi_\lambda(\sigma)\right) \tag{112}$$

und der Kanalenergie

$$\frac{1}{2\mu_{rel}} p_s^2 = E - E_s \tag{113}$$

Für große r entkoppelt das Gleichungssystem (eine Annahme über die Wechselwirkung, die in unserem speziellen Fall (11) erfüllt ist), und die Radialteile der Entwicklungskoeffizienten genügen asymptotisch den Gleichungen

$$\left(-\frac{1}{2\mu_{rel}}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{2\mu_{rel}} p_s^2 - i\varepsilon\right) f^{\varepsilon}_{s,L,M}(r) = -i\varepsilon\,\delta_{s,s_0}\delta_{M,\sigma}\, i^L (2L+1)\frac{\sin(p_{s_0}r - L\frac{\pi}{2})}{p_{s_0}} \tag{114}$$

Die Lösungen heißen

$$f^{\varepsilon}_{s,L,M}(r) = \delta_{ss_0}\delta_{M,\sigma}\, i^L (2L+1)\frac{\sin(p_{s_0}r - L\frac{\pi}{2})}{p_{s_0}} + a^{\varepsilon}_{+\,s,L,M}\, e^{+i\sqrt{p_s^2 + 2\mu_{rel} i\varepsilon}\cdot r} + a^{\varepsilon}_{-\,s,L,M}\, e^{-i\sqrt{\cdots}\,r} \tag{115}$$

Damit der hieraus aufgebaute Vektor φ_ε im HILBERT-Raum liegt, muß offenbar $a^{\varepsilon}_{-\,s,L,M} = 0$ sein. Somit bekommt man für die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung asymptotisch eine einlaufende ebene Welle im Eingangskanal s_0 und in allen anderen Kanälen nur auslaufende Kugelwellen bzw. für $p_s^2 < 0$ Lösungen, die wie e-Funktionen abklingen.

Um das asymptotische Verhalten für große Abstände s der Molekülatome abzuleiten, entwickeln wir am bequemsten nach dem vollständigen System der ebenen Wellen hinsichtlich r:

$$\varphi_\varepsilon(r, \delta) = \int e^{i p\cdot r}\, g^{\varepsilon}_{p}(\delta)\, d^3p \tag{116}$$

Dies ist zweckmäßig, weil das stoßende Atom bei dem speziellen Potential (11) nicht gebunden werden kann und die Matrix $V_{pp'}(\delta)$ für große s verschwindet. Die Entwicklungskoeffizienten genügen für große s der Gleichung

$$\left(-\frac{1}{2\mu}\nabla_\delta^2 - \frac{1}{2\mu}k_s^2 - i\varepsilon\right) g^{\varepsilon}_{p}(\delta) = -i\varepsilon\,\delta_{pp_0}\psi_{s_0}(\delta) \approx 0 \tag{117}$$

Die Inhomogenität ist nur der Deutlichkeit wegen hingeschrieben worden. Denn $\psi_{s_0}(\delta)$ beschreibt einen gebundenen Zustand und klingt wie eine e-Funktion ab. Die Inhomogenität schaltet ebenso wie das Potential aus.

Die $g_\beta^\varepsilon(\sigma)$ werden somit für $s \to \infty$ allein durch denjenigen Teil der homogenen Lösung von (117) bestimmt , der für positives ε nicht mit s ansteigt , also

$$g_{\beta,L,M}^{(s)} = b_{\beta,L,M}\, e^{i\sqrt{k_\beta^2}\,s} \tag{118}$$

Dies sind gebundene Zustände für

$$\frac{1}{2\mu} k_\beta^2 = E - E_{Stoß} < \sigma$$

und sonst auslaufende Kugelwellen . Damit ist die Richtigkeit der physikalisch evidenten Randbedingungen gezeigt worden.

Hätte man in ϕ für $\psi_{\beta_0}(\sigma)$ nicht die exakte Eigenfunktion des Anfangszustands genommen , sondern irgend eine andere $\tilde{\psi}_0$, die nur nicht gerade senkrecht auf ψ_{β_0} steht , dann wäre die spezielle inhomogene Lösung in (115)

$$\sim \frac{i\varepsilon}{p_\beta^2 - p_{\beta_0}^2 + 2\mu\varepsilon i} (\psi_\beta, \tilde{\psi}_0) \sin(p_{\beta_0} r - L\tfrac{\pi}{2}) \tag{119}$$

Dies liefert aufalle Fälle n u r im (diskreten) Eingangskanal β_0 einen Beitrag (mit einem Faktor $(\psi_{\beta_0}, \tilde{\psi}_0)$) , während im ε -lim in allen anderen Kanälen dieser Teil der Lösung verschwindet . Auf diese Weise kann man für das quantenmechanische Streuproblem die Unempfindlichkeiten der S-Matrix zeigen : Änderung der Wellenfunktion des gebundenen Zustandes oder Änderung der Wellenfunktion der Relativbewegung für kleine r .

Nach Fertigstellung dieser Arbeit ist eine Ableitung derselben Aussage für den formal gleichen Fall der Streuung eines Elektrons an H-Atomen durch CASTILLEJO , PERCIVAL und SEATON [28] erschienen . Hier wird die Aussage einmal durch Zugrundelegung eines Wellenpaketes nach dem Verfahren von SUNAKAWA [29] für $\dot{\phi}$ abgeleitet und zum anderen durch Diskussion der Entwicklung (110) . Zu den bisherigen Aussagen tritt die Erkenntnis hinzu , daß das asymptotische Verhalten hinsichtlich s nicht

unbedingt aus demjenigen für r gefolgert werden kann, wie man es bisher getan hat [30]. In dem Fall H(1 , 2) = H(2 , 1) gewinnt man z. B. aus einer Lösung mit den beschriebenen Randbedingungen durch Symmetrisieren eine andere, die auch hinsichtlich s eine einlaufende ebene Welle enthält. Ihren formalen Grund hat diese Unabhängigkeit der Asymptotenbedingungen für die verschiedenen Koordinaten in der Tatsache, daß in der Entwicklung (110) eine Integration über das kontinuierliche Spektrum auftritt. φ ist nur dann eindeutig aus den bekannten $f_\lambda(r)$ gegeben, wenn der Integrand nicht singulär ist. Sonst kann noch eine Integrationsvorschrift um die Singularität frei gewählt werden und damit verschiedene Asymptotenbedingungen hinsichtlich s. Entwickelt man nämlich

$$f_s(r) = \int e^{i p \cdot r} a_{sp} \, dp \tag{120}$$

dann reduziert man das Gleichungssystem (111) (nach dem ε -lim) auf das System

$$\left(\frac{1}{2\mu_{rel}} p^2 - \frac{1}{2\mu_{rel}} p_s^2 \right) a_{sp} + \sum_{\lambda, p'} V_{s\lambda, pp'} a_{\lambda p'} = 0 \tag{121}$$

Da $p^2 > 0$, kann dieses homogene Gleichungssystem Singularitäten für alle Werte des Spektrums p des H_2-Moleküls haben, für die gilt

$$p_s^2 = 2\mu_{rel}(E - E_s) = 2\mu_{rel}(E_{stoß} + E_{s_0} - E_s) > 0 \tag{122}$$

p_s^2 hat ein Punktspektrum, was den gebundenen Molekülzuständen entspricht und im Intervall ($2\mu_{rel}E$, $-\infty$) ein kontinuierliches Spektrum. Bei jedem Stoßprozess ist (122) mindestens für den Ausgangskanal s_0 erfüllt. Die Wahl der Singularität in den a_{sp} entspricht der Wahl der asymptotischen Bedingungen für r. Reguläre Entwicklungskoeffizienten würden nach den FOURIER-Sätzen in (120) $f_s(r) \xrightarrow{r \to \infty} 0$ ergeben. Für $p_s^2 < 0$ muß f(r) exponentiell mit r abfallen; hier gibt es keine andere Möglichkeit. Die Auswahl des Integrationsweges um die Singularitäten hinsichtlich p entspricht der Wahl der Asymptotenbedingung für r und Analoges gilt für p_s bezüglich s. Die Übereinstimmung beider

Möglichkeiten ist in [28] für den dort diskutierten Spezialfall ausführlich behandelt worden . In der zeitunabhängigen Formulierung geschieht die Wahl aus physikalischer Evidenz , in der zeitabhängigen Formulierung ist sie eine unmittelbare Folge der physikalischen Situation , wie oben gezeigt worden ist .

b) Distorted-waves-Näherung für die Anregung diskreter Molekülzustände

Beim H_2-H-Stoß erfolgt der größte Teil der Streuung elastisch , wie die bisherige Untersuchung ergab . Daher wollen wir die quantenmechanische Lösung des Problems an die Entwicklung (110) anschließen , denn $f_{s_0}(\kappa)$ ist in seiner Größe deutlich gegenüber allen anderen Entwicklungskoeffizienten ausgezeichnet . Mit dem Potential (11) sind die f_s zu bestimmen aus

$$\left(\nabla_\kappa^2 + p_s^2 \right) f_s(\kappa) + 2\mu_{rel}\, e^{-b\kappa} \sum_\lambda V_{E_s E_\lambda} f_\lambda(\kappa) = 0 \tag{123}$$

mit der Asymptotenbedingung

$$f_s(\kappa) \xrightarrow[\kappa \to \infty]{} \delta_{s s_0}\, e^{i p_0 \cdot \kappa} + \tau_s(\hat{\kappa}, \hat{p}_0)\, \frac{e^{i p \kappa}}{\kappa} \tag{124}$$

Die $p_s^2 \gtrless 0$ sind nach (113) durch das H_2-Spektrum bestimmt und haben demnach dieselbe Struktur .

Die Eigenschaften der Kopplungskoeffizienten $V_{E_s E_\lambda}$ sind im vorigen Abschnitt 5 ausführlich diskutiert worden . Danach erscheint für die diskreten Terme s die d. w. Näherung gerechtfertigt , wenn der zugehörige Molekülzustand nicht gerade an der Kontinuumsgrenze liegt . Der Ausgangszustand s_0 ist aus der Gleichung zu bestimmen

$$\left(\nabla_\kappa^2 + p_0^2 + 2\mu_{rel} V_{E_0 E_0}\, e^{-b\kappa} \right) f_0(\kappa) = 0 \tag{125}$$

Sie enthält die Voraussetzung , daß die elastische Streuung kaum von den Übergängen in andere Molekülzustände beeinträchtigt wird. Dies dürfte bei realen Molekülen dann recht gut erfüllt sein , wenn die Energiequanten für die möglichen unelastischen Prozesse nicht zu klein sind bzw. das Wechselwirkungspotential nur kleine Übergangswahrscheinlichkeiten erlaubt . Für unser Modell ist diese Voraussetzung erfüllt . Am ehesten erwartet man eine Abweichung , wenn Rotationsübergänge leicht möglich sind . Für den Eingangskanal bedeutet dies eine Verkleinerung der Wellenfunktion für die Relativbewegung in Folge der Übergänge in die anderen Kanäle . Es liegt deshalb nahe , die Inhomogenität in der Differentialgleichung für $f_0(r)$ durch ein absorbierendes Potential zu ersetzen . Die elastische Streuung und ihre Wellenfunktion genügt dann einem "optischen Modell" . Diese Beschreibung hat in der Kernphysik großen Erfolg gehabt . Der Zusammenhang zwischen der Form der Inhomogenität und dem Ersatzpotential wäre noch genauer zu untersuchen . Für unser Modell können wir aus den genannten Gründen auf ein imaginäres Zusatzpotential im elastischen Kanal verzichten . Die Untersuchung eines realen Moleküls mit anderen Eigenschaften als H_2 würde es erfordern .

Die $f_s(r)$ mit $p_s^2 < 0$ beschreiben Wellenfunktionen , die mit r exponentiell abklingen . Da das stoßende Atom vermöge des speziellen Potentialansatzes (11) nicht gebunden werden kann , kennzeichnen diese f_s virtuelle Zwischenzustände . Sie beeinflussen die Wellenfunktionen der anderen Zustände nur in der Nähe des Streuzentrums und üben einen mittelbaren Einfluß auf die Streuamplituden aus . Im Rahmen der d. w. Näherung brauchen wir sie nicht . Es sind also in (123) nur diejenigen f_s zu bestimmen , die $p_s^2 > 0$ haben . Die Teile aus dem diskreten Spektrum von H_2 geben für große r den Wirkungsquerschnitt für die Streuung eines H-Atoms am Molekül , wobei dieses vom Zustand ϱ_0 in den Zustand ϱ übergeht . Für ϱ aus dem kontinuierlichen Molekülspektrum bleibt dieses in einem Zustand zurück , in dem es dissoziiert . Die Summierung aller Streuprozesse mit

$$p_s^2 > 0 \; ; \qquad s \in \text{kont. } H_2\text{-Spektr.}$$

gibt also gerade den Wirkungsquerschnitt für die Stoßdissoziation des Moleküls . Bei der durch (86) gewählten Energienormierung und der Entwicklung (110) bzw. (48) heißt Summieren : Integration über das Molekülkontinuum von 0 bis $E = E_{Stoß} + E_{s_0}$.
Wir setzen bei der weiteren Diskussion stets p_s reell voraus .

Nach der Bestimmung der elastischen Streuung aus (125) erhält man für die Streuwellen in den anderen d i s k r e t e n Molekülzuständen

$$(\nabla_r^2 + p_s^2 + 2\mu_{rel} V_{E_s E_s} e^{-br}) f_s(r) = -2\mu_{rel} e^{-br} V_{E_s E_0} f_0(r) \qquad (126)$$

Die Lösung mit der Randbedingung (124) heißt [32]

$$\tau_s(\vartheta, \varphi) = \frac{2\mu_{rel} V_{E_s E_0}}{4\pi} \int f_s^{(0)}(r', \pi - \Theta') e^{-br'} f_0(r') \, dr' \qquad (127)$$

mit $\cos\Theta' = \cos\vartheta\cos\vartheta' + \sin\vartheta\sin\vartheta'\cos(\varphi - \varphi')$ dem Winkel zwischen r und r' . $f_s^{(0)}$ ist die Streulösung von (126) ohne Inhomogenität .

Es ist für Stoßenergien von einigen eV nicht zu erwarten , daß die BORNsche Näherung richtige Ergebnisse für die Streuamplitude gibt . Für größere Energien gelten aber nicht mehr die Voraussetzungen des adiabatischen Stoßes . Um jedoch rein formal mit den Ergebnissen der quasi-klassischen Berechnung des Wirkungsquerschnitts vergleichen zu können , geben wir die BORNsche Näherung für den Wirkungsquerschnitt der unelastischen Streuung mit diskretem Molekülendzustand an

$$\sigma_{E_s E_0}^{(Born)} = \frac{16\pi b^2 \mu_{rel}^2 |V_{E_s E_0}|^2}{3 p_0^2 [b^2 + (p_0 - p_s)^2]^3} \qquad (128)$$

Demgegenüber erhält man aus (61) , (60) für $\alpha < 1$ und Verwendung des Energiesatzes in der Form

$$E_s - E_o = \frac{1}{2\mu_{rel}}\left[p_o^2 - p_s^2\right] = \sqrt{\frac{2E_{Stoß}}{\mu_{rel}}}\,\Delta p\left(1 - \frac{\Delta p}{2p_o}\right)$$

$$\sigma_{E_s E_o}^{quasiklassisch} = \frac{\pi^2 b^2 \mu_{rel}^2 \,|V_{E_s E_o}|^2}{\delta \cdot p_o^2\left[b^2 + (\Delta p)^2\left(1 - \frac{\Delta p}{p_o}\right)^2 \frac{x_o}{2\delta}\right]^3} \qquad (129)$$

Für genügend große Stoßenergien geht $\Delta p \to \sigma$ und man erhält

$$\sigma_{E_s E_o}^{(Born)} = \frac{16\,\delta}{3\pi} \cdot \sigma_{E_s E_o}^{(quasikl)} \sim 1{,}5\ \sigma_{E_s E_o}^{(quasikl)} \qquad (130)$$

Dies bleibt praktisch so bis $E_{Stoß} \approx aV_o$, weil dann nämlich $\frac{x_o}{2\delta} \approx 1$ sowie $\Delta p \ll p_o$. Während für kleine Stoßenergien dann aber der quasi-klassische Ausdruck abnimmt , steigt die BORNsche Näherung in derselben Weise monoton weiter an . Die klassische Berücksichtigung der Bahnbewegung des stoßenden H-Atoms gibt also sehr viel vernünftigere Werte als die für kleine Stoßenergien sicher falsche BORNsche Näherung . Andererseits deutet (130) an , daß die quasi-klassische Berechnung des Wirkungsquerschnitts etwas zu kleine Werte gibt (siehe auch unten) .

Wir notieren noch den elastischen Wirkungsquerschnitt in BORNscher Näherung

$$\sigma_{el}^{(Born)} = \frac{8\pi a V_o \mu_{rel}}{3b^4} \cdot \frac{aV_o}{E_{Stoß}} \approx \frac{aV_o}{E_{Stoß}}\ \left[10^{-13}\,cm^2\right] \qquad (131)$$

Er ist offenbar zu groß , was ebenfalls gegen die BORNsche Näherung spricht . Das ist anschaulich klar : Das abstoßende $V_{EE}\, e^{-br}$ verhindert das Eindringen der Wellenfunktion in den Bereich stärkerer Wechselwirkung , so daß das Integral (127) für ebene Wellen zu groß ausfällt .

Wegen der Radialsymmetrie des Potentials entwickeln wir

$$f_s(\vartheta) = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{1}{r}\,\varphi_{s,L}(r)\, i^L\,(2L+1)\,p_s^{-1}\,P_L(\xi) \qquad (132)$$

Dann lautet die Streuamplitude

$$\tau(\xi) = 2\mu_{rel} V_{E_s E_0} p_s p_{s_0} \sum_L (2L+1) R_{E_s E_0, L} P_L(\xi) \tag{133}$$

wobei das Potential durch die Streulösungen der Radialwellengleichungen

$$\varphi''_{s,L} + \left(p_s^2 - \frac{L(L+1)}{r^2} - 2\mu_{rel} \tilde{a} V_0 e^{-br} \right) \varphi_{s,L}(r) = 0 \tag{134a}$$

$$\varphi_{s,L}(0) = 0 \tag{134b}$$

$$\varphi_{s,L} \xrightarrow[r\to\infty]{} e^{i\eta_{sL}} \sin\left(p_s r - \frac{\pi}{2} L + \eta_{sL}\right) \tag{134c}$$

sowie durch die Wechselwirkung mit dem Ausdruck eingeht :

$$R_{E_s E_0, L} = \int_0^\infty \varphi_{s,L}(r)\, e^{-br}\, \varphi_{s_0,L}(r)\, dr \tag{135}$$

Wir haben ferner von (95) und der Tatsache Gebrauch gemacht , daß $V_{E_s E_s}$ im diskreten Molekülspektrum praktisch konstant ist , mit einem um etwa 3% kleineren a , d.h. $\tilde{a} = 6,1$. Der Wirkungsquerschnitt lautet

$$\sigma_{E_s E_0} = 16\pi \mu_{rel}^2 \left| V_{E_s E_0} \right|^2 \frac{1}{p_0^2} \frac{1}{p_s p_0} \sum_L (2L+1) \left| R_{E_s E_0, L} \right|^2 \tag{136}$$

$$= \sum_L Q_{s s_0, L} \tag{136a}$$

Dabei ist der L-Wellenwirkungsquerschnitt gegeben durch

$$Q_{s s_0, L} \equiv \frac{4\pi}{p_0^2} \cdot \frac{4\mu_{rel}^2 \left| V_{E_0 E_0} \right|^2}{p_s p_0} \cdot \left| R_{s s_0, L} \right|^2 \cdot (2L+1) \tag{137}$$

Für den Partialwellen- bzw. den totalen Wirkungsquerschnitt kann man den Phasenfaktor in (134c) sogar noch gleich 1 setzen .

Nun ist die Gleichung (134) für $L \neq 0$ nicht durch bekannte Funktionen zu lösen . Wegen der im Vergleich zur Reichweite des Potentials im allgemeinen kleinen Wellenlänge braucht man aber Partialwellen bis zu $L_{max} \gg L_0 \equiv \frac{\rho_s}{b}$. Zur besseren Diskussion ist in Tab. 2 für den Eingangskanal s_0 der Zusammenhang zwischen der Energie und

$$\rho_{s_0} = \sqrt{2\mu_{rel} E_{Stoß}} = \sqrt{2\mu_{rel} V_s} \cdot \sqrt{\varepsilon_{Stoß}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\omega}{R} \sqrt{\varepsilon_{Stoß}}$$ bzw. L_0

angegeben worden . Zum Vergleich ist in der Tab. 2 ferner die Nullstelle r_0 der zweiten Ableitung der Wellenfunktion bei dem festen Stoßparameter

Tab. 2

$E_{Stoß}$ [eV]	0,1	0,5	1	4,8	10
$\varepsilon_{Stoß}$	0,021	0,104	0,208	1	2,08
ρ_{s_0} [a_0^{-1}]	3,01	6,7	9,48	20,8	30
L_0	2,3	5,1	7,2	16	23
r_0 [a_0]	4,5	3,2	2,7	1,9	1,3

$b^{-1} = 0,77$ [a_0] $= \frac{L_0}{\rho_s} \approx$ Maximum der freien Wellenfunktion mit diesem Drehimpuls und Energie eingetragen worden . Dies entspricht dem klassischen Umkehrpunkt der Bewegung ; hier beginnt der exponentielle Abfall der Wellenfunktion zu kleineren r hin .

Man erkennt , daß die Stärke des abstoßenden Potentials die Wellenfunktion für kleine Energien weit nach außen drängt : $r_0 \gg 0,77$. Erst für größere L ist $\frac{L}{\rho_s} \approx r_0(L)$, so daß für kleine Energien $L_{max} \gg \tilde{L}_0$

an Stelle der oben angegebenen Abschätzung tritt , wobei $\tilde{L}_o$ der kleinste Drehimpuls ist , für den bei der betreffenden Energie der Umkehrpunkt der Bewegung etwa gleich dem Stoßparameter ist . $\tilde{L}_o$ ist umso größer , je kleiner $E_{Stoß}$ ist ; es ist für kleine Energien viel größer als L_o .

Man muß also bei allen Energien damit rechnen , daß für Drehimpulse $L \lesssim 50$ die Wellenfunktion wesentlich von der freien Wellenfunktion abweicht und ebenso viele Partialwellen zum Wirkungsquerschnitt beitragen . Bei sehr großem L kommt die Wellenfunktion nicht in den Bereich des Wechselwirkungspotentials , so daß $R_{g,g_0,L} \xrightarrow{L\to\infty} \sigma$. Wegen des Faktors (2L + 1) tragen zum Wirkungsquerschnitt die Q_L für $L \sim 10$ bis 20 am stärksten bei . Wir werden noch genaue Beispiele angeben ; siehe auch BAUER , SALKOFF [7] , TAKAYANAGI [8] .

Angesichts dieser Sachlage erscheint es am zweckmäßigsten , die Lösung von (134) , das Wechselwirkungsintegral R , die Summation über L und für die Dissoziation die anschließende Integration über E maschinell durchzuführen , wie dies von BAUER und SALKOFF für $\sigma_{0\to 1}$ und ein anderes Wechselwirkungspotential auch getan worden ist .

c) Näherungsverfahren für die Partialwellengleichungen

Zum Vergleich mit dem quasi-klassischen Ergebnis nach Abschnitt 4 sowie aus allgemeinen methodischen Gründen sollen nun Näherungsverfahren für die Aufgabe (134) diskutiert werden . Wir setzen uns zunächst mit zwei in der Literatur genannten Methoden auseinander und führen dann ein unserem Problem besser angemessenes Verfahren durch .

1) Nach BAUER löst man die s-Wellen-Gleichung mit und ohne Potential und erhält einen für L = 0 gültigen Korrekturfaktor zwischen BORNscher und d. w. -Näherung . Diesen überträgt man auf den gesamten Wirkungsquerschnitt .

Das ergibt aber nicht nur eine Überkorrektur , weil die Hauptbeiträge zu σ nicht von $L = 0$ geliefert werden und für höhere L die Abweichung der Wellenfunktion von der freien nicht mehr so stark ist wie in der s-Welle , sondern gibt auch eine falsche Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts , weil dies bei der BORNschen Näherung der Fall ist , s.o. (oder der Korrekturfaktor müßte energieabhängig sein) .

2) Nach der Methode der modified wave numbers ersetzt man die Zentrifugalenergie durch einen konstanten Wert , den sie in der Nähe des wichtigsten Punktes der Bewegung hat (z. B. am Umkehrpunkt r_o) . Mit der Ersatzenergie

$$p_{SL}^2 \equiv p_S^2 - \frac{L(L+1)}{R^2} \tag{138}$$

ist dann nur ein s-Wellenproblem zu lösen . Die physikalische Bedeutung der Annahme ist : Die Zentrifugalenergie verändert sich in der Umgebung des für die Wechselwirkung wichtigsten Punktes langsam gegenüber dem Potential . Dies ist für genügend große L sicher nicht mehr erfüllt . Für zu kleine Abstände r , d.h. große Energien , gilt es ebenfalls nicht . Wir werden später noch genauer zeigen , daß auch für zu kleine Energien diese Annahme verletzt wird , die Methode also einer Anzahl von Beschränkungen unterliegt!

Durch die Substitution (reell , wenn V_{E_S} E_S reell , worauf man möglicherweise im Eingangskanal verzichtet)

$$\xi = \frac{2}{b}\sqrt{2\mu_{rel}\,\tilde{a}V_0}\; e^{-\frac{b}{2}r} \tag{139}$$

geht die Differentialgleichung (134a) über in die BESSELsche Differentialgleichung

$$\varphi''_{S,L} + \frac{1}{\xi}\varphi'_{S,L} - \left(1 - \frac{n_{SL}^2}{\xi^2}\right)\varphi_{S,L} = 0 \tag{140}$$

die als Lösungen BESSELfunktionen vom rein imaginären Index in_{SL}

$$n_{SL} = \frac{2}{b}\,p_{SL} \tag{141}$$

mit rein imaginärem Argument $i\xi$ hat, $J_{\pm i\eta_{sL}}(i\xi)$. Während die Normierung für große r durch Entwicklung der BESSELfunktionen für kleine ξ zu erfüllen ist, dürften die Streuphasen η_{sL} eine schlechte Näherung für die wirklichen Phasen sein, weil für große Abstände die Ersatzenergie (138) die Wirkung des Zentrifugalgliedes schlecht berücksichtigt. Die Randbedingung bei r = 0 erfordert die Kenntnis der BESSELfunktionen für endliches ξ_0 zu allen reellen Indizes $\eta_{sL} \in (0, \frac{2}{b} p_s)$. Denn offenbar darf L nur von 0 bis zu demjenigen größten Wert L_{max} gehen, für den p^2_{sL} noch nicht negativ wird. Die Wellenfunktionen zu höheren L setzt man 0 , denn sie entsprechen Teilchen mit negativer Energie in positivem Potential. L_{max} ist natürlich von R abhängig, dessen Wahl einigermaßen willkürlich ist, was einen prinzipiellen Mangel der Methode darstellt.

Die Weiterverarbeitung der so gewonnenen Lösungen ist wegen der vielen auftretenden BESSELfunktionen praktisch auch nur maschinell zu bewältigen, so daß diese Methode kaum einen Vorteil gegenüber der strengen Lösung bietet. Nur für Stoßenergien $E_{Stoß} \ll aV_o$ kann man eine weitere Näherung durchführen : Wir denken uns die s-Wellengleichungen in der m. w. n. Näherung nicht nur für positive r gültig, sondern erweitern den Definitionsbereich von r auf das Intervall $(-\infty , +\infty)$. Ferner ersetzt man die Randbedingung (134b) bei r = 0 durch die einfachere

$$\varphi_{s,L}(-\infty) \doteq 0 \qquad (134d)$$

(134b) ist dann nur näherungsweise erfüllt, jedoch umso besser, je kleiner die Energie ist. Unter dieser zusätzlichen Voraussetzung hat TAKAYANAGI [8] gezeigt, daß dieses Näherungsverfahren für das BAUERsche Potential (nach geeigneter Anpassung von R) für $E_{Stoß} \lesssim 4$ eV im wesentlichen mit den exakten Ergebnissen für $\sigma_{0\to 1}$ übereinstimmt. Da die BAUERsche Potentialstärke 380 eV ist, könnte man bei unserem kleineren aber länger reichenden Potential erwarten, daß diese zusätzliche Annahme nur bis 0,5 eV , höchstens 1 eV gerechtfertigt ist. Man erkennt dies auch aus der Tab. 2: Für Energien über 1 eV kommt der kleinste Umkehrradius

$r_{min} = \frac{1}{b} \ln \frac{\tilde{a} V_0}{E_{Stoß}}$ so nahe an 0 , daß die Randbedingung (134d) ein zu starkes Eindringen der Wellenfunktion in den Bereich (0, r_{min}) gestattet und damit die Wechselwirkung in $R_{gg_0,L}$ zu groß wird . Wenn man sich für die Dissoziation interessiert , ist die Vereinfachung (134d) nicht erlaubt und somit bietet die m. w. n. Methode wegen der schwer zu erfüllenden Randbedingung wenig Vorteile gegenüber der exakten numerischen Lösung .

Nun ist im Augenblick eigentlich nur der unelastische Wirkungsquerschnitt $\sigma_{0\to 1}$ mit dem Experiment und mit anderen Rechnungen zu vergleichen . Hier interessieren schon kleinere Stoßenergien als bei Dissoziationsproblemen. Daher gibt es einen schmalen Energiebereich , für den bei dem hier verwendeten Potential (11) die m. w. n. Methode anwendbar ist . Es soll deshalb als Test die Schwingungsanregung des ersten Niveaus ausgerechnet werden.

Die eindimensionale Wellenfunktion im e-Potential (und später die dazu gehörigen Wechselwirkungsintegrale $R_{gg_0,L}$) kann man nach dem Vorgang von MOTT und JACKSON [33] ausrechnen. Sie lautet

$$\varphi_{gL}(\xi(r)) = \left(\frac{n_{gL}\, \gamma_{in}\pi\, n_{gL}}{\pi}\right)^{1/2} K_{i n_{gL}}(\xi(r)) \tag{142}$$

mit der BESSELfunktion

$$K_p(z) = -\frac{1}{2}\pi e^{\frac{1}{2}p\pi i}\, \frac{J_p(iz)e^{-ip\pi} - J_{-p}(iz)}{\sin p\pi} = \frac{1}{2}\pi i e^{\frac{1}{2}p\pi i} H_p^{(1)}(iz) \tag{143}$$

Um den Gültigkeitsbereich der Näherung abzuschätzen , untersuchen wir die Wellenfunktion an der Stelle r = 0 :

$$\xi(r=0) \equiv \xi_0 = \frac{2}{b}\sqrt{2\mu_{ra}\tilde{a}V_0} = 79 \tag{144}$$

Für große Werte des Argumentes gilt die Entwicklung

$$K_{in}(\xi) \xrightarrow[\xi\to\infty]{} \sqrt{\frac{\pi}{2\xi}}\, e^{-\xi}\left[1 + O(\xi^{-1})\right] \tag{145}$$

Wenn man sie bereits für ξ_0 verwenden darf, dann ist an der Stelle r = 0 die Wellenfunktion praktisch gleich Null. Sie gilt jedoch nur für

$$\eta^2 \ll 2\xi_0 \qquad \text{d. h.} \quad p_s^2 \ll \frac{b^2}{2}\xi_0 \approx 67 \triangleq \frac{3}{4}\,eV \tag{146}$$

Wie oben bereits aus den Ergebnissen von TAKAYANAGI erschlossen worden war , gilt diese Näherung etwa bis 0,5 eV Stoßenergie .

Verwendet man für $K_{in}(\xi)$ die Integraldarstellung

$$K_{in}(\xi) = \int_0^\infty e^{-\xi \operatorname{Lof} u} \cos nu\, du \tag{147}$$

dann läßt sich das Wechselwirkungsintegral (nach Erweiterung des Bereiches von r bis $-\infty$; während das Potential $\sim\xi$ wächst , fällt die Wellenfunktion $\sim \xi^{-1/2} e^{-\xi}$) geschlossen ausrechnen

$$R_{gg'LL'} = \frac{\pi b}{16\mu_{red}\tilde{a}V_0}\left(n_{gL}\, n_{g'L'}\, \gamma_{in}\pi n\, \gamma_{in}\pi n'\right)^{1/2} \frac{n_{gL}^2 - n_{g'L'}^2}{(\operatorname{Lof}\pi n - \operatorname{Lof}\pi n')} \tag{148}$$

Zur Auswertung und Vereinfachung dieses Ausdrucks wollen wir nun die Größe R = R (L , E_g) festlegen . Wir diskutieren die Wahl an Hand der Abb. 12 . Aus ihr erkennt man zunächst , daß die Voraussetzung unserer Näherung (Zentrifugalenergie langsam veränderlich gegenüber dem Potential) ihre Grenze nicht etwa nur für große L und große Stoßenergien hat (für $L \gtrsim 50$ ist sie praktisch nicht mehr erfüllt) , sondern auch mit abnehmender Stoßenergie immer schlechter erfüllt ist . In erster Näherung bedeutet dies ein kleineres b . Bereits bei 0,3 eV und L = 20 wäre ein Ersatz-b von etwa der Hälfte des tatsächlichen zu wählen . Praktisch ist die untere Grenze der Gültigkeit der Näherung (138) gleichzeitig die obere Grenze der Gültigkeit der Lösungen (142) . Wir wollen deshalb allein die Stoßenergie $E_{Stoß} \approx 0,5$ eV betrachten . Diese Diskussion zeigt aber, daß der Anwendungsbereich der vereinfachten m. w. n. Methode so stark eingeschränkt ist , daß man mit ihr nicht die Energieabhängigkeit über einen größeren Bereich erhält , also auch keine Relaxationszeiten u. s. w. ausrechnen kann . Sie dürfte deshalb kaum den Wert haben , der ihr manchmal in der Literatur zugeschrieben wird .

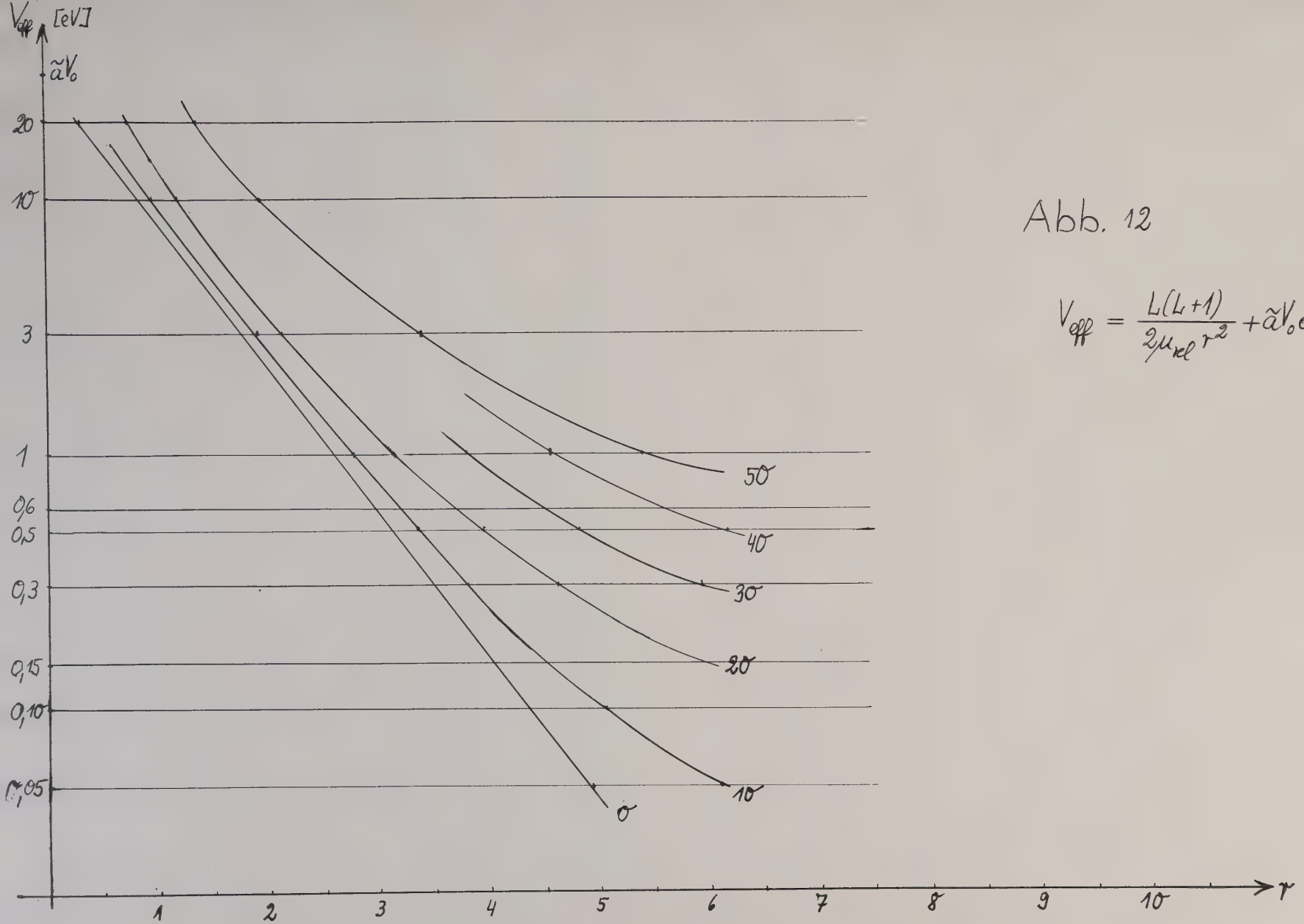


Abb. 12

$$V_{eff} = \frac{L(L+1)}{2\mu_{rel} r^2} + \tilde{a}V_0 e^{-br}$$

Bei der Wahl von R sind folgende Gesichtspunkte zu beachten :

a) $p_\varrho \cdot R$ ist ein Maß für die Drehimpulse L , die in der m. w. n.-Näherung Beiträge zum Wirkungsquerschnitt liefern . Dieses wäre nach den obigen Überlegungen mindestens bis $L_{max} \approx 50$ zu erwarten . Die Hauptbeiträge werden allerdings von kleineren Drehimpulsen kommen , so daß $p_\varrho \cdot R \approx 40$ sinnvoll erscheint (für o,5 eV $R \approx 6$) ,

b) $R \gtrsim r_{min}(E_\varrho , \overline{L})$ wobei $\overline{L}$ einen mittleren Drehimpuls der zur Streuung beitragenden bedeutet . Es ist

$$r_{min}(\tfrac{1}{2}eV, 10) = 3{,}3 \quad ; \quad r_{min}(\tfrac{1}{2}eV, 20) \approx 4 \quad ; \quad r_{min}(\tfrac{1}{2}eV, 30) \approx 5 \ .$$

Als sinnvolle Vereinigung beider Argumente wollen wir festlegen

$$R = r_{min}(E_\varrho , L \approx 30) \tag{149}$$

Dann ist für $E_{Stoß} = 0{,}5$ eV und $E_1 - E_o = 0{,}193$ eV (wie beim O_2 - Molekül)

$$\begin{aligned} p_o &= 6{,}7 \qquad & R_o &= 5 \\ p_1 &= 5{,}3 \qquad & R_1 &= 6 \end{aligned} \tag{150}$$

Es tragen somit im Eingangskanal $\varrho = \varrho_o$, nach der Beziehung

$$(p_\varrho R_\varrho)^2 \approx \tilde{L}_\varrho (\tilde{L}_\varrho + 1) \tag{151}$$

etwa 33 und im Ausgangskanal $\varrho' = \varrho_1$ etwa 31 Drehimpulse zum Wirkungsquerschnitt bei. Es sind 31 Partialwellen-Wirkungsquerschnitte

$$Q_{o1,L} = \frac{4\pi}{p_o^2} \frac{|V_{E_o E_1}|^2}{|V_{E_o E_o}|^2} \frac{b^2}{64 p_o p_1} (2L+1)\left(\pi n_o \gamma_{im} \pi n_o \cdot \pi n_1 \gamma_{im} \pi n_1\right) \frac{[n_o^2 - n_1^2]^2}{(\gamma_{o1} \pi n_o - \gamma_{o1} \pi n_1)^2} \tag{152}$$

zu summieren . Die Q_L sind in Tab . 3 ausgerechnet worden und werden in Abb. 13 graphisch dargestellt . Die Maximalbeiträge stammen von Drehimpulsen etwas über der Mitte des Bereiches . Durch Summieren erhält man für den Anregungswirkungsquerschnitt

$$\sigma_{o \to 1} = \sum_L Q_{o1,L} = 2{,}1 \cdot 10^{-5} \, [a_o^2] \tag{153}$$

Tabelle 3

Mit den Abkürzungen $\pi\eta_1 = x' = x'(L)$

$\pi\eta_0 = x = x(L)$ bekommt man

$$x = \pi \cdot \frac{2}{b} p \sqrt{1 - \frac{L(L+1)}{(pR)^2}}$$

Weil $x \geq 10,8$ ist, folgt $\sin x \approx \cot x \approx \frac{1}{2} e^{x}$. Dies gilt auch für die in Frage kommenden x' noch genügend gut.

Wegen $x - x' \geq 5,8$ benutzen wir ferner $\cot x' \ll \cot x$ ($\leq 1/2\ \%$)

$$Q_{01,L} = \underbrace{\frac{4\pi}{p_0^2} \left| \frac{V_{E_0 E_1}}{V_{E_0 E_0}} \right|^2 \frac{b^2}{64 p_0 p_1 \pi^4}}_{\equiv A} \cdot \underbrace{(2L+1)(x-x')^2 (x+x')^2 \cdot x \cdot x' \cdot e^{-(x-x')}}_{\equiv \sigma_L}$$

Mit $\left| \frac{V_{01}}{V_{00}} \right|^2 = \frac{4}{\pi \cdot 15^3}$ erhält man $A = 3,05 \cdot 10^{-13}$ und σ_L laut Tabelle.

L	x'	x	$\log \sigma_L$	$Q_{01,L}\left[10^{-7} a_0^2\right]$
0	25,6	32,4	5,16	0,41
5	25,2	32,0	6,18	4,62
10	24,2	30,8	6,45	8,6
15	22,3	28,7	6,57	11,3
18	20,8	27,0	6,58	11,6
20	19,5	25,6	6,56	11,1
25	15,2	21,0	6,28	5,8
30	6,77	13,4	5,13	0,41
31	0	-	-	0

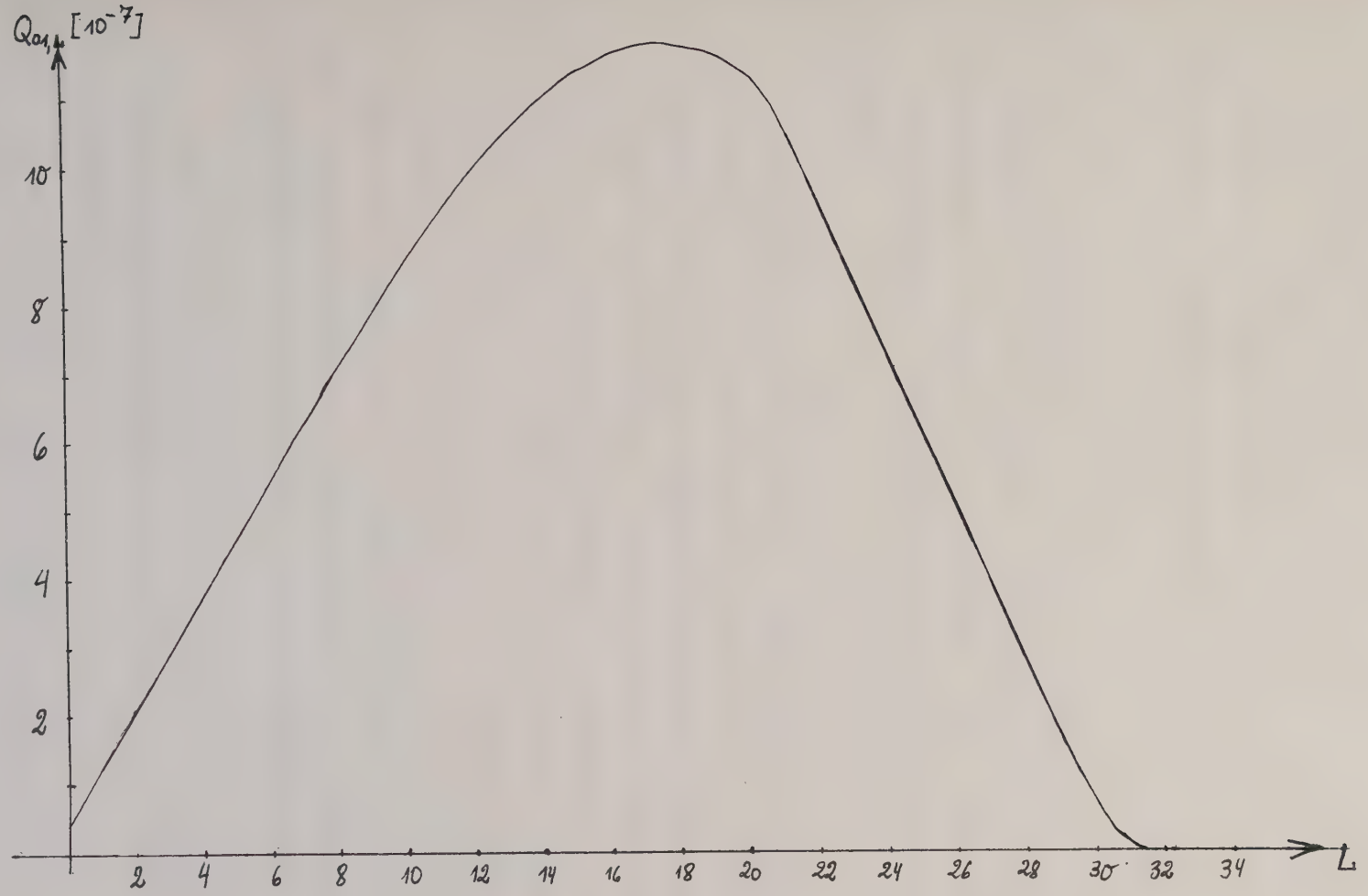


Abb. 13 L-Wellen-Wirkungsquerschnitte nach der Methode der modified wave numbers .

Es soll noch hinzugefügt werden , daß bei einer gewissen Vergrößerung der Reichweite $\tilde{L}_S$, d.h. von R , σ_{01} in etwas stärkerem Maße anwächst . Jedoch eine Verkleinerung von b , die den Anstieg des Gesamtpotentials am Umkehrpunkt besser wiedergeben würde , als das e-Potential allein , verkleinert das Ergebnis . Z. B. ist

$$Q_{01,18}(b = 1) = 8,4 \cdot 10^{-7} ,$$

d.h. Verkleinerung von b um 23% verkleinert diesen Partialwirkungsquerschnitt um 28% und etwa in demselben Maße auch σ_{01} . Man sollte also selbst im Rahmen dieser Näherung (153) mindestens mit $\pm$ 30% behaftet ansehen , allein durch die Unsicherheit in der Festlegung der Parameter .

3) Als weitere Möglichkeit zur näherungsweisen Lösung der Partialwellengleichung (134) bietet sich ein Verfahren an , was das quantenmechanische Analogon zu der in §4 ermittelten klassischen Bahnbewegung darstellt . Wir entwickeln das effektive Potential in der Umgebung des wichtigsten Punktes der Bewegung nach Potenzen des Abstandes hiervon und brechen nach dem linearen Glied ab . Das ergibt klassisch eine konstante Kraft zwischen Molekül und Atom und eine Zeit-Abstands-Parabel für die Bahnbewegung . Quantenmechanisch führt man die L-Wellengleichungen auf die s-Wellengleichung zurück . Dieses Näherungsverfahren ist geeignet , genau die Fehler aufzuzeigen , die man durch die Vernachlässigung der Quantentheorie bei der Behandlung der Relativbewegung machte .

Dem klassischen Umkehrpunkt der Bewegung entspricht quantenmechanisch der erste Wendepunkt der Wellenfunktion , d.h. die Nullstelle $r_0(E_S , L)$ der lokalen Energie

$$k^2(r) \equiv p_S^2 - \frac{L(L+1)}{r^2} - 2\mu_{red}\tilde{a}V_0 e^{-br} \tag{154}$$

$$k^2(r_0) = \sigma \tag{155}$$

$$k^2(r) \approx \left(2\frac{L(L+1)}{r_0^3} + 2b\mu_{red}\tilde{a}V_0 e^{-br_0}\right)(r - r_0) \equiv \lambda^2 \cdot (r - r_0) \tag{156}$$

Dabei besteht der Zusammenhang

$$\varkappa = \varkappa_{s,L} = \rho_s \sqrt{\frac{2}{r_0 \cdot x(r_0)}} = \sqrt{b}\cdot\rho_s \cdot h_s(L) \qquad (157)$$

mit der in §4 in ihrer Energie- sowie r_0- bzw. L-Abhängigkeit ausführlich diskutierten Funktion $x(r_0(L))$. Der Verlauf und charakteristische Eigenschaften der Funktion $h_s(L)$ sind für zwei Energien in Abb. 14 wiedergegeben.

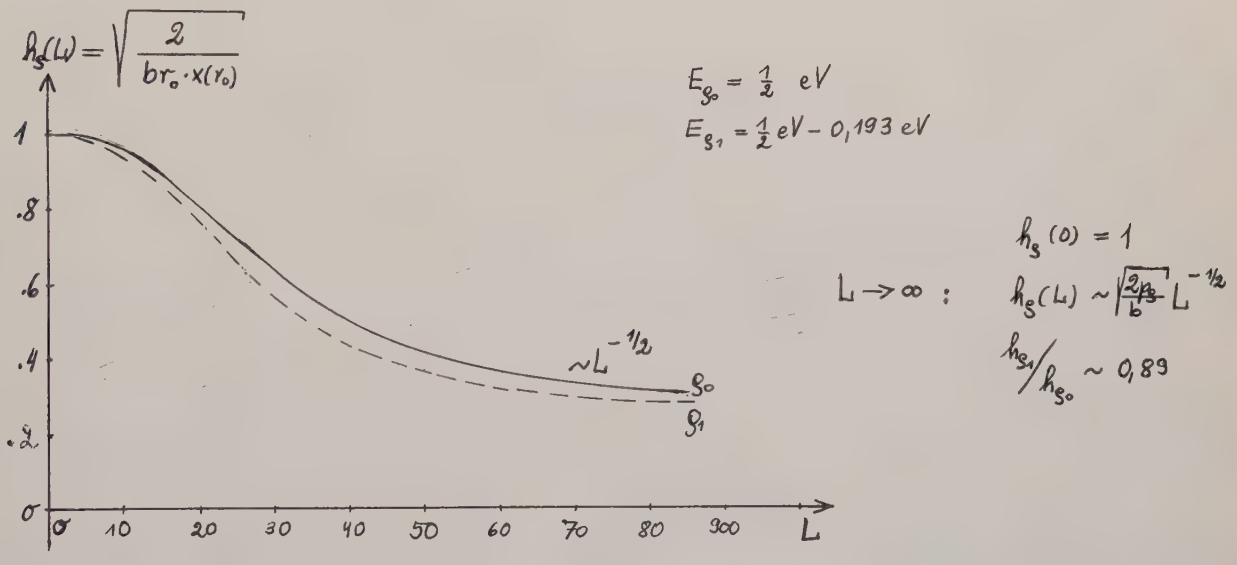


Abb. 14

Mit dem linearen Ersatzpotential (156) und den Substitutionen

$$\xi = r - r_0(s,L) \quad ; \quad u_{s,L}(\xi(s,L)) = \varphi_{s,L}(r)$$

lauten die Radialwellengleichungen

$$u'' + \varkappa^2 \xi u = 0 \qquad (158)$$

die als Lösungen bekanntlich Zylinderfunktionen vom Index 1/3 haben. Sowohl der Nullpunkt als auch der Maßstabsfaktor des Argumentes sind Energie- und Drehimpuls abhängig. Zwei linear unabhängige, bei $\xi = 0$

stetige und stetig differenzierbare Lösungen sind

$$u_{\pm}(\xi) = C_{\pm} \begin{cases} \sqrt{\xi}\, J_{\pm\frac{1}{3}}\left(\frac{2}{3}\alpha\xi^{3/2}\right) & 0 < \xi < \infty \\ \mp\sqrt{|\xi|}\, J_{\pm\frac{1}{3}}\left(\frac{2}{3}\alpha|\xi|^{3/2}\right) & -\infty < \xi < 0 \end{cases} \tag{159}$$

Die Randbedingung (134b) bei $r = 0$, d.h. an der Stelle z_0 des Argumentes der BESSEL-Funktionen $J_{\pm 1/3}(z_0)$

$$z_0(\varrho, L) = \frac{2}{3}\lambda_{\varrho L} r_0^{3/2} = \frac{2\sqrt{2}}{3}\rho_s \frac{r_0}{\sqrt{x(r_0)}} \tag{160}$$

bestimmt

$$C_1/C_2 \equiv 1 + \delta_{\varrho L} = \frac{J_{-1/3}(z_0)}{J_{+1/3}(z_0)} \tag{161a}$$

d.h.

$$\delta_{\varrho L} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{i^{1/3} H^{(1)}_{1/3}(iz_0)}{i^{-1/3} J_{1/3}(iz_0)} \tag{161b}$$

Daraus ergibt sich ein rasches Absinken von δ mit wachsendem z_0 [34] :

Tabelle 4

z_0	0	0,1	1	5	10
δ	∞	3,87	0,227	$5{,}6\ 10^{-4}$	$3{,}5\ 10^{-9}$

Demgegenüber haben wir folgende Abhängigkeit von z_0 von der Energie und dem Drehimpuls :

$$z_0(L=0) = \begin{cases} \frac{2}{3}\frac{\rho_s}{b}\hbar^{3/2}\left(\frac{\tilde{\alpha}V_0}{E_s}\right) & \alpha \geq 1 \\ 0 & 0 < \alpha \leq 1 \end{cases} \tag{162}$$

Zum Vergleich diene die Tabelle 5 .

Tabelle 5

E [eV]	0,01	0,1	0,5	1	4,8	10	30
p_ϱ $[a_o^{-1}]$	0,95	3,01	6,7	9,48	20,8	30	-
$z_o(p_\varrho; L=\sigma)$	11	21	29	31	26	17,2	0

$z_o(\varrho, L)$ wächst ferner mit L , für große Drehimpulse proportional zu L . Wenn $L > 0$, ist für alle Energien $z_o > 0$. In dem großen uns interessierenden Energiebereich bis mindestens 20 eV ist somit

$$\delta_{\varrho L} \approx \sigma \qquad \text{für alle } L \tag{163}$$

Beim Dissoziationsproblem kommen zwar alle Energien des Intervalles (0 , E) vor , doch zeigt die Tabelle 5 , daß auch für sehr kleine Energien (163) noch erfüllt ist . Abweichungen sind nur bei Reaktionen kurz über der Schwelle zu erwarten , wenn der kleine Energiebereich über 0 (in dem (163) nicht gilt) allein den Wirkungsquerschnitt bestimmt .

Die Randbedingung (163) ist äquivalent der Ersetzung der Randbedingung am Nullpunkt durch

$$\varphi(r \to -\infty) \longrightarrow \sigma \tag{164}$$

wie auch beim m. w. n. Verfahren. Hier ist es jedoch wegen der niedrigen Ordnung der Zylinderfunktion sehr viel besser und für einen viel größeren Energiebereich mit gutem Recht erlaubt .

Damit heißt die Wellenfunktion

$$\varphi(r) = c\sqrt{\xi}\left[J_{-\frac{1}{3}}\left(\tfrac{2}{3}\iota\xi^{3/2}\right) + J_{+\frac{1}{3}}\left(\tfrac{2}{3}\iota\xi^{3/2}\right)\right] \qquad r > r_o \tag{165a}$$

$$\begin{aligned}\varphi(r) &= c\sqrt{|\xi|}\left[J_{-1/3}\left(\tfrac{2}{3}\iota|\xi|^{3/2}\right) - J_{+1/3}\left(\tfrac{2}{3}\iota|\xi|^{3/2}\right)\right] \qquad r < r_o \\ &= c\,\frac{\sqrt{3}}{\pi}\sqrt{|\xi|}\,K_{1/3}\left(\tfrac{2}{3}\iota|\xi|^{3/2}\right) = c\,\frac{\sqrt{3}}{2}\sqrt{|\xi|}\,i^{1/3}\,H^{(1)}_{1/3}\left(i\tfrac{2}{3}\iota|\xi|^{3/2}\right)\end{aligned} \tag{165b}$$

Die Funktion (165) ist geschlossen darstellbar durch LAPLACE-Transformation und in der Literatur als AIRY-Funktion bekannt [35] , [36] S. 188 , tabelliert bereits von AIRY [37] :

$$\varphi(r) = C \frac{3}{\sqrt{\pi}} \iota^{-1/3} \phi(-\iota^{2/3}\xi) \tag{166}$$

Um den Verlauf der Wellenfunktion möglichst einfach zu diskutieren , beachten wir , daß für die Zylinderfunktionen vom Index 1/3 das asymptotische Verhalten mit der niedrigsten Potenz des Argumentes gilt für $x \gg \frac{5}{72}$, in unserem Fall also

$$|\xi|^{3/2} \gg \frac{1}{10\,\iota_{gL}} \tag{167}$$

Wir wollen als Beispiel die Partialwellenfunktion zu $E_g = 0,5$ eV und $L = 20$ studieren . Dann ermittelt man die Werte

$$r_o = 3,9 \qquad ; \qquad c = 6 \tag{168}$$

Demnach gelten bereits ab $|\xi| \gtrsim 1$ gut die asymptotischen Lösungen

$$\varphi(r) \approx C \frac{3}{\sqrt{\pi\iota}} \begin{cases} \xi^{-1/4} \sin\left(\frac{2}{3}\iota\xi^{3/2} + 45°\right) & \xi \gtrsim 1 \\ \frac{1}{2}|\xi|^{-1/4} e^{-\frac{2}{3}\iota|\xi|^{3/2}} & \xi \lesssim -1 \end{cases} \tag{169}$$

Für die unmittelbare Umgebung des Umkehrpunktes findet man die Näherung

$$\varphi(r) \approx C\left[\left(\frac{3}{\iota}\right)^{1/3} \frac{1}{\Gamma(\frac{2}{3})} + \left(\frac{\iota}{3}\right)^{1/3} \frac{1}{\Gamma(\frac{1}{3})}\,\xi\right] \tag{170}$$

Das erste und höchste Maximum der Funktion ist bei

$$\xi_{max} = 1,02\,\iota^{-2/3} \qquad \text{mit dem Wert} \quad \varphi_{max} = C\frac{3}{\sqrt{\pi}} \cdot 0,95 \cdot \iota^{-1/3} \tag{171}$$

Für das gewählte Zahlenbeispiel und die Konstante $C = \frac{\sqrt{\pi\iota}}{3} \cdot \xi_o^{1/4}$ ist der Verlauf der Wellenfunktion in Abb. 15 dargestellt . Zum Vergleich ist das Wechselwirkungspotential (mit geeignetem Skalenfaktor) ebenfalls eingetragen worden . Wir diskutieren :

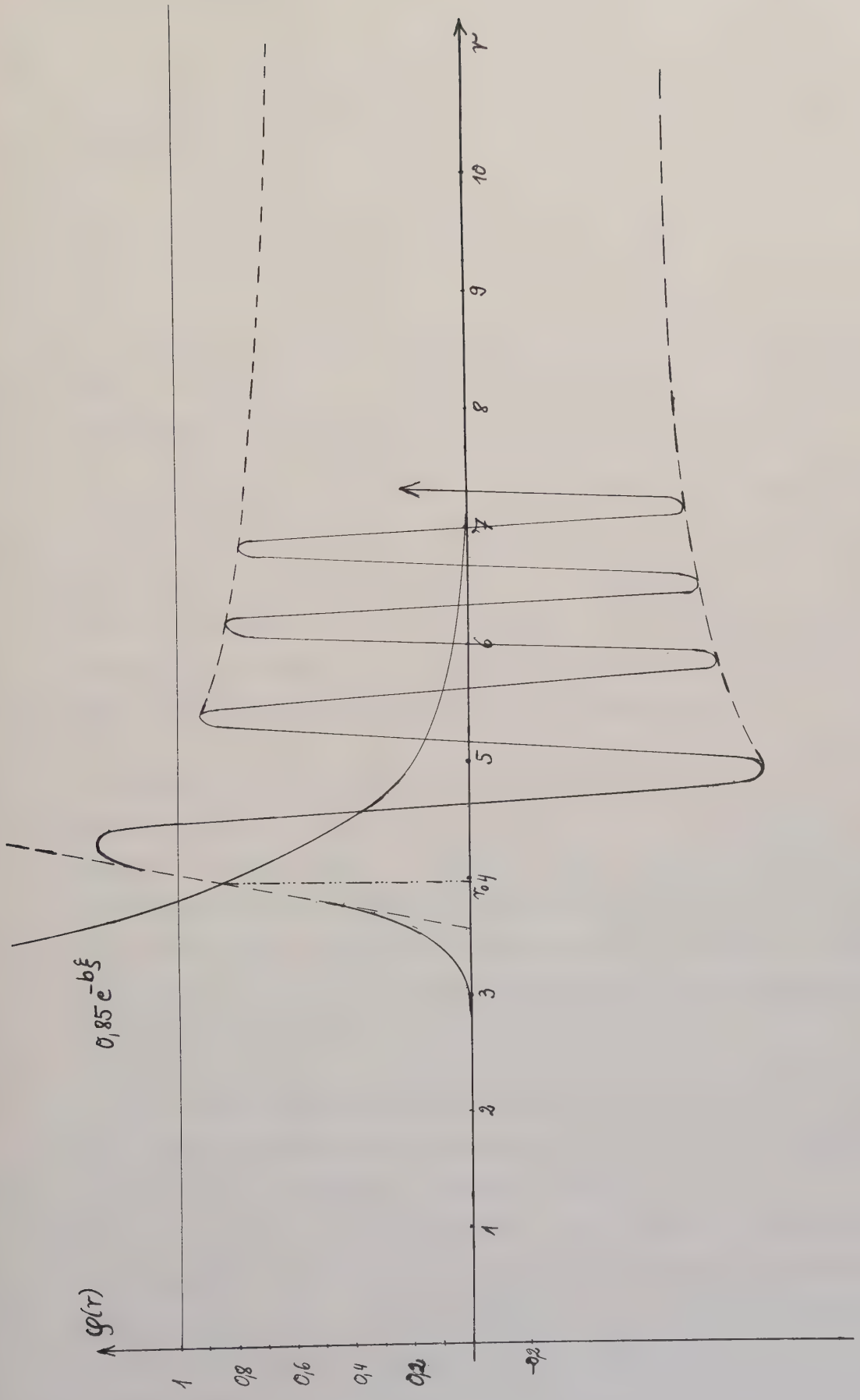


Abb. 15 Wellenfunktion $\varphi(r)$ mit $\xi_0 = 1$

i) Die Wellenfunktion hat in den Bereich negativer Energie hinein eine Reichweite ($\approx$ Nullstelle der Wendetangente)

$$\xi_r = \left(\frac{3}{\tau}\right)^{2/3} \frac{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} = 1{,}38 \cdot \tau^{-2/3} \qquad (172)$$

Die reale Wellenfunktion hat eine kleinere Reichweite , weil das Potential stärker ansteigt als das lineare Ersatzpotential . Die Wirkungsquerschnitte nach dieser Näherung könnten also etwas zu groß werden .

ii) Bereits nach etwa einer Wellenlänge hat die Funktion ihr asymptotisches Verhalten angenommen . Wegen der konstanten Kraft oszilliert sie dann immer schneller mit abnehmender Amplitude . Wegen beider Eigenschaften kann man aus diesen Lösungen weder Streuphasen noch die Normierung bestimmen , denn wegen des im Unendlichen falschen Potentials zeigt $\varphi(r)$ ein falsches asymptotisches Verhalten .

iii) Während man Streuphasen zur Berechnung der unelastischen Wirkungsquerschnitte nicht braucht , muß man die Normierung ξ_0 geeignet wählen , d.h. die Stelle , wo das Potential sich praktisch nicht mehr verändert und die Amplitude der Wellenfunktion konstant bleibt . Weil im Beispiel die Frequenz den größtmöglichen Wert p_s bereits bei $\xi \approx 2{,}8$ erreicht hat , sollte man die asymptotisch richtige Wellenfunktion bei kleineren Werten anschließen , also $\xi_0 \approx 1$.

iiii) Da im Wechselwirkungsintegral $R_{ss',L}$ durch die Wechselwirkung e^{-br} die Wellenfunktion im wesentlichen nur mit zwei Schwingungen eingeht , kann man folgende Schlüsse ziehen :
Die Näherung einer konstanten Kraft in der Nähe des richtig gewählten Umkehrpunktes der Bewegung liefert eine befriedigende Wellenfunktion zur Berechnung von σ . Das bestärkt die in der klassischen Rechnung verwendete Vereinfachung noch einmal quantenmechanisch .

Zwar wird durch die gegenüber der Potentialreichweite kleine Wellenlänge des stoßenden Atoms die WBK-Näherung nahegelegt , s.o. Doch zeigt

unsere Diskussion , daß die WBK-Näherung überhaupt nicht zur Geltung kommt , denn in dem einzig wichtigen Bereich in der Nähe von r_o gilt sie ja gerade nicht . Wo sie gilt , besteht keine Wechselwirkung mehr . Damit entfällt jedoch auch gleichzeitig das oben genannte Argument , in $V(r, s)$ die r-Abhängigkeit durch eine (klassische) Zeitabhängigkeit zu ersetzen .

Da die AIRY-Funktion auch und gerade in dem kritischen Bereich tabelliert ist , bestehen keine prinzipiellen Schwierigkeiten für die Berechnung des Wirkungsquerschnitts in der "Konstante-Kraft-Näherung" und damit einem interessanten Vergleich zwischen quantenmechanischem und klassischem Ergebnis für die Molekülstreuung unter sonst gleichen Voraussetzungen. Es ist dies allerdings eine Aufgabe für Rechenmaschinen .

4) Um einen Überblick über Größe und Verlauf der unelastischen Wirkungsquerschnitte zu erhalten , berechnen wir nach den im Näherungsverfahren 3 gewonnenen Erkenntnissen das Wechselwirkungsintegral unter folgenden , stark vereinfachenden Annahmen :

i) Das Wechselwirkungsintegral $R_{ss'L}$ nach (135) beginnt praktisch erst am Umkehrpunkt der Wellenfunktion mit der kleineren Energie .

ii) Die mittlere Frequenz der Wellenfunktion im kritischen Bereich ist (etwa da , wo das Wechselwirkungspotential auf die Hälfte abgesunken ist : $\tilde{\xi} = \frac{1}{b} \cdot \ln 2 = 0,534$)

$$\omega_{sL} \equiv \frac{2}{3} \lambda_{sL} \tilde{\xi}^{1/2} = 0,487\, \lambda_{sL} \tag{173}$$

Sie ist kleiner als die in der klassischen Rechnung angenommene Wellenzahl der Relativbewegung .

iii) Die mittlere Amplitude ist etwa 1 .

iiii) Wir schreiben für die Wellenfunktion

$$\sin\left[\omega_{sL} (\xi + \xi_r) \right] \tag{174}$$

und beginnen die Integration an der Stelle $-\xi_r$ der Wellenfunktion mit der kleineren Energie . Dann heißt das Wechselwirkungsintegral ($E_s < E_{s'}$)

$$R_{ss',L} = e^{-b(r_0(s,L)-\xi_r(s,L))} \int_0^\infty e^{-bx} \sin(\omega_{sL}x)\cdot\sin(\omega_{s'L}x+\eta(s,s',L))\,dx$$

$$R_{ss',L} = e^{-b(r_0-\xi_r)} \frac{(a_+^2-a_-^2)\,b\cos\eta+(a_+-a_-)(b^2-a_+a_-)\sin\eta}{2\,(b^2+a_+^2)(b^2+a_-^2)} \qquad (175)$$

wobei $a_\pm = \omega_{s'L} \pm \omega_{sL}$

Der zweite Faktor ist wegen der relativ geringen L-Abhängigkeit von $c_{s\,L}$ nur wenig vom Drehimpuls abhängig und geht für große Drehimpulse mindestens wie $L^{-1/2}$ gegen Null . Sein Wert ist für $E_{s'} = 0,5$ eV , $E_s = 0,31$ eV , $\Delta E = 0,19$ eV , $L = 20$, daraus folgend $r_0(0,31\text{ eV};\ L=20) = 4,5$, $\xi_r(0,31\text{ eV};\ L=20) = 0,51$ sowie $c_{s',20} = 6$, $c_{s,20} = 4,4$ ferner $\omega_{s',20} = 2,92$, $\omega_{s,20} = 2,15$:

$$0,261\,(\cos\eta - 0,291\sin\eta) = 0,272\sin\eta'$$

Man ermittelt $Q_{01,20} = 0,8\cdot10^{-6}\sin^2\eta'$

Die L-Abhängigkeit der L-Wellen-Wirkungsquerschnitte ist im wesentlichen gegeben durch

$$Q_{01,L} \sim e^{-2b\,(r_0(L)-\xi_r(L))}\cdot(2L+1) \qquad (176)$$

während der zweite Faktor in (175) zuerst langsam , dann stärker mit L abnimmt und die Reichweite hinsichtlich L noch etwas verkleinert . Bei der betrachteten Stoßenergie von 1/2 eV erhält man Tabelle 6 .
Es tragen also die kleineren Drehimpulse stärker zum Wirkungsquerschnitt bei als bei der m. w. n. -Methode , aber ebensoviele .

Wenig kann man über η' sagen , wovon der Wirkungsquerschnitt recht empfindlich abhängt . Wir nehmen an , daß etwa der quadratische Mittelwert 1/2 einzusetzen ist , m. a. W. der sin — Faktor nicht die Größenordnung

Tabelle 6

L	$Q_{01,L} : Q_{01,0}$
0	1
10	10,4
20	3,4
30	0,51

ändert . Es sei aber ausdrücklich vermerkt , daß wegen der Unsicherheit in η' durch die quantenmechanische Abschätzung alle Ergebnisse von 0 bis zum doppelten Wert von (177) erklärt werden könnten.

Mit einer Reichweite von 30 Drehimpulsen und einem etwa bei 10 gelegenen Maximum von $\approx \frac{10,4}{3,4} Q_{01,20}$ berechnet man für den totalen Wirkungsquerschnitt der Anregung des ersten Niveaus

$$\sigma_{0\to 1} = 2 \cdot 10^{-5} \qquad (177)$$

Wir diskutieren schließlich noch den qualitativen Verlauf von σ_{01} als Funktion der relativen Stoßenergie $E_{Stoß}$. Mit steigender Energie wird r_o immer kleiner , d.h. σ_{01} wächst zunächst an . Wenn $E_{Stoß} \approx \tilde{a} V_o \approx 30$ eV , ist sowieso $r_{min} = 0$ und hierdurch kein Gewinn mehr zu erreichen . Dafür aber oszilliert die Wellenfunktion immer schneller , so daß das Wechselwirkungsintegral wieder allmählich abnimmt . Dieser Bereich wird auch von der BORNschen Näherung wiedergegeben und bestätigt . Physikalisch ist er irrelevant , da bei solch hohen Energien die adiabatische Näherung nicht mehr gilt .

Man beachte noch , daß die quantenmechanischen Ausdrücke (136) , (137) , (176) den klassischen völlig entsprechen . Ersetzt man die Summation über L durch Integration und berücksichtigt

$$(2L+1)\, dL = \lambda^2 r_o^2\, dr_o \qquad (178)$$

dann erkennt man die Analogie der quantenmechanischen Formeln zu dem klassischen Integral (55) .

d) Distorted-waves-Näherung im kontinuierlichen Spektrum

Die in § 6b behandelten Fälle betreffen alle die diskrete Anregung des H_2-Moleküls . Für die Dissoziation braucht man die Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktion zu kontinuierlichen Molekülenergien . Dann tritt an Stelle des Gliedes $\sim V_{E_s E_s} f_{E_s}$ für die diskreten Terme in (123) als der die distortion bewirkende Term auf

$$\int V_{EE'} f_{E'}(r)\, dE' \equiv \tilde{V}_{EE}(r)\, f_E(r) \tag{179}$$

wobei das Integral über das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffmoleküls zu erstrecken ist und E ebenfalls dem Kontinuum angehört . Setzte man $\tilde{V}_{EE} = 0$, so würde man im Kontinuum in der BORNschen Näherung rechnen . Diese hat sich bereits als sehr schlecht herausgestellt .

Wie sich bei der Diskussion der Kopplung gezeigt hat , ist die Reichweite $\Delta E \approx 0,13\, V_o$ nach beiden Seiten von der Energiediagonalen . Innerhalb dieses Bereiches spielen ein bis ungünstigsten Falles zwei virtuelle Zustände die Hauptrolle . Wenn dieser beim Kastenpotential besonders ausgeprägte Zug beim realen Molekül eine Rolle spielt , wird folgendes Verfahren nahegelegt (siehe oben) : Man bestimmt zuerst die Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktion , die den virtuellen Zuständen entsprechen . Hierbei wird in (179) allein $f_{E_{virtuell}}(r)$ aus dem Integral herausgezogen . Bei der Bestimmung der anderen Entwicklungskoeffizienten berücksichtigt man dann diese Funktionen bereits bei der Auswertung von (179) .

Spielen die virtuellen Zustände keine Rolle , so wird $V_{EE'}$ weniger von E abhängen als beim Kastenpotential . Dann wäre der Mittelwert

$$\tilde{V}_{EE} = \int V_{EE'}\, dE' \tag{180}$$

der Nichtdiagonal-Elemente maßgebend für die elastische Streuung eines Teilchens am Molekül im Kontinuumszustand E . Wenn man genügend weit

von der Schwelle der Dissoziation entfernt ist , spielen die virtuellen Zustände sicher keine Rolle mehr , denn dann glättet sich die Funktion $V_{EE'}$ immer mehr . Man erhält dann

$$\tilde{V}_{EE} \approx -aV_0 \frac{\omega}{2\pi} \sqrt{y(E)} \cdot \sqrt{y(E')} \frac{\sin x}{x} \cdot 2 \cdot \Delta\varepsilon' \approx -aV_0 \sqrt{y\left(\frac{E}{V_0}\right)} \qquad (181)$$

Die distortion im Kontinuum ist also im Mittel genauso groß wie für die diskreten Terme . Alle besprochenen Formeln (134) ff . können unverändert für das Kontinuum übernommen werden . Dessen Struktur kommt im Wirkungsquerschnitt nur noch in der Proportionalität von f_E zu V_{EE_0} zum Ausdruck . Genau dies aber ergab auch die klassische Behandlung der Relativbewegung . Diese berücksichtigt ja ihrer Natur nach nicht die Feinheiten der Molekülstruktur bei der Bahnbewegung des stoßenden Atoms .

7. Diskussion der Ergebnisse

a) Anregung des ersten Schwingungszustandes

Wir haben in (61) einen Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt der Anregung des Niveaus E von einem Niveau E_o durch Stoß mit der relativen Energie $E_{Stoß}$. Allgemeine Eigenschaften von $\sigma_{E,E}(E_{Stoß})$ sind :

i) Mit zunehmender Stoßenergie wächst σ bis $\approx aV_o$ (zunächst stark) an wegen des e-Faktors . Dann erfolgt ein Abfall $\sim E_{Stoß}^{-1}$. Für diese großen Energien ist aber die Aussage nur formal , denn der Stoß ist nicht mehr adiabatisch .

ii) Bei Vergrößerung des Termabstandes $E-E_o$ nimmt im allgemeinen die Anregungswahrscheinlichkeit ab ; und zwar um so stärker , je kleiner die Stoßenergie ist . Mit wachsender Stoßenergie wird das Übergangsmatrixelement V_{EE_o} nach (98) maßgebender und sinkt die Bedeutung des energetischen Abstandes . Für genügend große Stoßenergie sind größere Termsprünge wahrscheinlicher als kleine , weil V_{EE_o} zunimmt . Wenn man Stoßenergien von $\approx 10 \cdot \Delta E_{o1}$ betrachtet , überwiegt bereits der Einfluß der größeren Übergangsmatrixelemente , so daß bei Dissoziationsproblemen mit Stoßenergien über 5 eV eine merkliche Anregung höherer Niveaus stattfinden könnte , von denen aus die Dissoziation dann sehr viel leichter erfolgte als von den tieferen. Dies wäre ein Teilargument zurKlärung der relativ kurzen Dissoziationszeiten , die man hinter Stoßwellen beobachtet hat , siehe z. B. [39] , [40]

iii) Bei gleicher Stoßenergie und gleichem Termabstand ist $\sigma_{E,E}$ um so größer , je höher der Anfangszustand E_o liegt . Dies folgt aus den Übergangskoeffizienten V_{EE_o} .

iiii) Unter der Voraussetzung etwa gleichbleibenden Potentials vergrössert sich der Wirkungsquerschnitt mit abnehmender reduzierter Masse der Relativbewegung . Deshalb ist der Stoß von H_2 am wirksamsten mit H-Atomen , wird aber ungünstiger beim Stoß mit schwereren Atomen oder

Molekülen . Diese Abhängigkeit von μ_{rel} ist umgekehrt , wenn der Energiesprung nur klein ist . Bei kleinen Energieübertragungen sind schwerere Atome günstiger . Die Abhängigkeit der Wirkungsquerschnitte von der reduzierten Masse der Relativbewegung hängt also offensichtlich schon von der feineren Struktur der Wechselwirkung ab .

v) Bei nicht zu kleinen Stoßenergien bedeutet ein Vergrößern der Reichweite des Potentials ein Vergrößern des Anregungs-Wirkungsquerschnitts . Allgemein wirddie Energieabhängigkeit stärker , d. h. es erfolgt ein steilerer Anstisg von σ mit $E_{Stoß}$.

Bei einem quantitativen Vergleich mit der Erfahrung ist die Tatsache zu beachten , daß die Termabstände in dem verwendeten Kastenmodell anders verteilt sind als im H_2-Molekül . Es gilt

beim Kasten $\Delta E_{o1} = 0,064$ eV (182a)

beim H_2-Molekül [12] $\Delta E_{o1} = 0,516$ eV (182b)

beim O_2-Molekül [12] $\Delta E_{o1} = 0,193$ eV (182c)

Es ist deshalb für alle drei Energiesprünge der Anregungswirkungsquerschnitt $\sigma_{o\to 1}$ angegeben worden , siehe Tab. 7 und Abb. 16 . Um die Glaubwürdigkeit dieser Zahlen zu klären , vergleichen wir mit den quantenmechanischen Rechnungen , die wir für $E_{Stoß} = 0,5$ eV und $\Delta E = 0,193$ eV durchgeführt haben :

$$\begin{aligned} \sigma^{\text{quantenmech.}} &= 1,8 \cdot \left[10^{-5}\, a_o^{\,2}\right] \\ \sigma(\text{MWN}) &= 2,1 \cdot [\quad " \quad] \\ \sigma^{(qua)} &\approx 2 \cdot [\quad " \quad] \end{aligned} \tag{183}$$

Für große Energien haben wir gezeigt

$$\sigma^{(Born)} = 1,5\ \sigma^{(quantik)}$$

Tabelle 7

Mit den Werten $\delta = 1$, $\mu_{rel} = \frac{2}{3} \cdot 1838$, $aV_o = 6,3 \cdot 4,8$ eV $= 1,11$, $b = 1,3$ sowie $\Delta E_{o1} = \Delta \cdot \frac{1}{10}$ eV bekommt man

$$\sigma_{o1} = \tilde{\sigma}_{o1} \frac{\alpha}{\nu^3} \begin{cases} e^{-\nu r_{min}} \left(1 + \nu r_{min} + \frac{1}{2} \nu^2 r_{min}^2\right) \\ 1 \end{cases}$$

wobei $\tilde{\sigma}_{o1} = 5,88 \cdot 10^{-3}$, $\alpha = \frac{aV_o}{E_{Stoß}}$, $r_{min} = \frac{1}{b} \ln \alpha$

$x_o(\alpha)$ nach (59), $\nu = 2b + 5,73 \cdot 10^{-3} \Delta^2 \alpha x_o(\alpha)$

$E_{Stoß}$ [eV]	α	r_{min}	$\alpha x_o(\alpha)$	$\nu_1 (\Delta = 0,61)$	$\nu_2 (\Delta = 1,93)$	$\nu_3 (\Delta = 5,16)$
0,5	60,5	3,16	33,8	2,6 + 0,080	2,6 + 0,723	2,6 + 5,17
1	30,25	2,62	19,1	2,6 + 0,045	2,6 + 0,408	2,6 + 2,92
2	15,13	2,09	10,9	2,6 + 0,026	2,6 + 0,233	2,6 + 1,67
5	6,05	1,39	5,54	2,6 + 0,013	2,6 + 0,119	2,6 + 0,85
10	3,03	0,85	3,44	2,6 + 0,008	2,6 + 0,074	2,6 + 0,53
30 ≈ aV	1	0	1,84	2,6 + 0,004	2,6 + 0,039	2,6 + 0,28
60	0,5	0	0,65	2,6 + 0,002	2,6 + 0,014	2,6 + 0,10

	Kasten	O_2-Mol.	H_2-Mol.
$E_{Stoß}$ [eV]	σ_{o1} [$10^{-4} a_o^2$]	σ_{o1} [$10^{-4} a_o^2$]	σ_{o1} [$10^{-4} a_o^2$]
0,5	1,8	0,18	-
1	3,0	1,0	0,000 64
2	4,4	2,6	0,079
5	6,0	4,9	1,3
10	6,2	5,7	3,0
30	3,3	3,2	2,5
60	1,7	1,7	1,5

Fortsetzung Tabelle 7

Es gilt der Zusammenhang $[a_o^2] = 0,28 \cdot [10^{-16}\ cm^2]$

$= 1/3,57\ [10^{-16}\ cm^2]$

Der Einfluß von δ : Für kleine Stoßenergie ändert sich praktisch nichts, denn über ν wirkt δ verkleinernd, über den direkten Faktor vergrößernd. Für große Energien sinkt der Einfluß über ν, d.h. der Wirkungsquerschnitt wird bei 10 eV um $\approx \delta^{-1}$ größer. Dies ist aus der klassischen Bahnbewegung anschaulich klar. Die quantenmechanischen Überlegungen für kleine Stoßenergien zeigten ebenfalls den geringen Einfluß von δ.

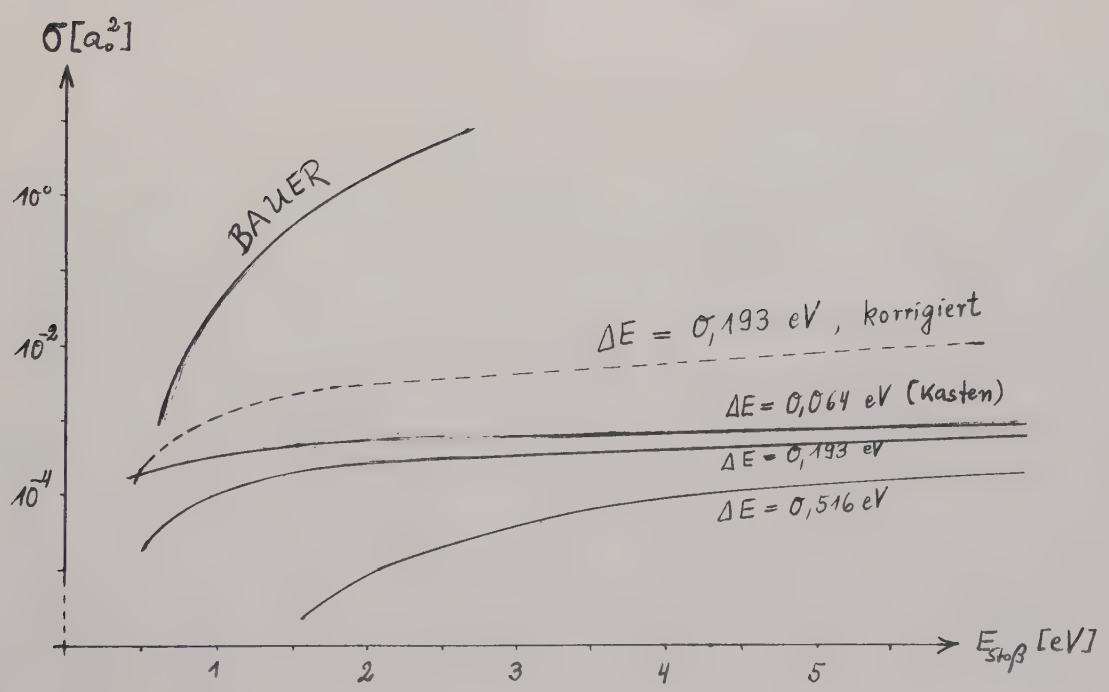


Abb. 16 σ_{01} ($E_{Stoß}$) für verschiedene Energiesprünge des Moleküls.

Aus diesen Zahlen sowie wegen (i) und der $E_{Stoß}$-Abhängigkeit von $\sigma^{(qua)}$ nach der Diskussion am Ende von §6 , c4 wollen wir den Schluß ziehen:
Die Methode der klassischen Bahnberechnung zur Bestimmung des zeitabhängigen innermolekularen Potentials gibt durchaus befriedigend den Anregungswirkungsquerschnitt in Abhängigkeit von der Energie wieder . Sie scheint einen etwas zu kleinen Wert zu geben . Dies dürfte seinen Grund darin haben , daß klassisch kein Eindringen des Teilchens in den Bereich negativer Energie stattfinden kann , wodurch die Wechselwirkung kleiner wird .

Da das H_2-H-Potential selbst nur eine Interpolation der wenigen gerechneten Daten darstellt und durch das Anregungsmodell weitere Fehlermöglichkeiten vorhanden sind , wollen wir die weitere Diskussion , insbesondere des Dissoziationswirkungsquerschnitts allein auf das quasi-klassische Verfahren stützen . Es hat sich ferner bestätigt , daß diese Methode der d. w. - Näherung entspricht und wesentlich besser ist als die BORNsche Näherung .

In der Abb. 16 sind zum Vergleich die Werte von BAUER und SALKOFF angegeben worden. Sie unterscheiden sich in zweierlei Hinsicht . Sie wachsen steiler mit der Energie an und sie sind größer . Beides erscheint sowohl experimentell als auch theoretisch zweifelhaft . SALKOFF und BAUER haben mit ihren Werten für σ die Schwingungsrelaxationszeiten in O_2 berechnet und mit den experimentellen Daten nach BLACKMAN [38] verglichen . Danach werden mit wachsender Temperatur die theoretischen Relaxationszeiten viel zu schnell viel zu klein . Übereinstimmung ist nur für kleine Temperaturen vorhanden : etwa bei 1 000 ^{o}K d. h. einer mittleren Stoßenergie von 0, 2 eV . Hierfür kommen aber bei der Mittelung über die BOLTZMANN-Statistik höchstens die Wirkungsquerschnitte bis $\approx$ 1 eV in Betracht .

Wenn man annimmt , daß bei einem O_2-O_2-Stoß ein ähnliches Wechselwirkungspotential wie (11) wirksam ist , dann kann man die in dieser Arbeit berechneten σ_{01} für H_2-H-Stoß übertragen . Zur Erklärung der Experimentewären Werte nötig , die um etwa eine Zehner-Potenz höher liegen als in

der Tabelle 7 angeführt . Dann sollten sie bei geringerer Temperaturabhängigkeit die Daten von BLACKMAN besser wiedergeben als die Wirkungsquerschnitte von BAUER und SALKOFF . Gegen deren sehr starkes Anwachsen spricht auch der theoretische Einwand , daß die Störungstheorie für so große Wirkungsquerschnitte in die Nähe ihrer Gültigkeitsgrenze kommt .

i) Nun ist in unserem Modell noch zu beachten , daß der Energiesprung 0,193 eV im Kasten einem Sprung etwa auf den dritten statt den ersten angeregten Zustand entspricht . Dann ist nach (98) das Übergangsmatrixelement etwa doppelt so groß , d. h. σ_{01} ist für O_2 mit dem Faktor 4 zu versehen .

ii) Eine Vergrößerung der Reichweite des Potentials um 25 % vergrößert den Wirkungsquerschnitt um $\approx$ 100 % . Für kleine Energiesprünge ist nämlich $\gamma \cdot r_{min}$ praktisch unabhängig von b und deshalb $\sigma \sim b^{-4}$.
Wenn der Energiesprung jedoch stark über γ zum Ausdruck kommt , ist dies nicht der Fall , ja kann sich die Abhängigkeit sogar umkehren . Daher wird der funktionale Verlauf mit der Stoßenergie in dem wichtigen Bereich stärker , je größer die Reichweite ist . Zum Vergleich der Wert von BAUER : $b = 2,3 \; [a_o^{-1}]$, also stärkere Energieabhängigkeit von σ_{01} . Da jedoch dort die Änderung der Reichweite gekoppelt ist mit der Änderung der Potentialstärke , sinkt σ mit b . Wählt man für b 1,2 statt 1,3 (was der Kurve E_i von AROESTE , JAMESON näher kommt) , so vergrößert sich σ um den Faktor 1,4 .

iii) Aus den obigen Daten schätzen wir , daß die Quantenmechanik einen um etwa 1,2 bis 1,4 größeren Wirkungsquerschnitt gibt als das quasiklassische Verfahren .

iiii) Um die Abhängigkeit von der Potentialstärke a zu diskutieren , nehmen wir ΔE so klein an , daß praktisch $\gamma \approx 2b$. Dann vereinfacht sich (61) zu

$$\sigma_{E_0E}(E_{Stoß}) = \frac{\pi^2 \mu_{rel}}{2\delta b^4} \left| \frac{V_{EE_0}}{aV_0} \right|^2 \begin{cases} E_{Stoß} \left(1 + 2\ln \frac{aV_0}{E_{Stoß}} + 2\ln^2 \frac{aV_0}{E_{Stoß}}\right) \\ (aV_0)^2 E_{Stoß}^{-1} \end{cases} \tag{184}$$

So vergrößert sich bei $E_{Stoß} \approx V_o$ der Wirkungsquerschnitt um 25 % wenn a um 10 % auf 6,9 wächst, also 33 eV Wechselwirkungspotential angenommen werden. Ferner gibt ein größeres a eine steilere funktionale Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von $E_{Stoß}$.

Diese vier Korrekturen zusammen vergrößern σ_{01} gerade um eine Zehner-Potenz. Die zugehörige Kurve ist ebenfalls in Abb. 16 wiedergegeben. Das Modellpotential (11) gibt also qualitativ die Größenordnung und die Temperaturabhängigkeit der Schwingungsrelaxationszeiten wieder.

b) Der Dissoziationswirkungsquerschnitt

Der bei adiabatischem Stoß in dem Potential (11) sich ergebende Dissoziationswirkungsquerschnitt ist bei klassischer Behandlung der Relativbewegung nach (53) und (104) gegeben durch den Ausdruck

$$\sigma_{Diss}(E_{Stoß}, E_0) = \frac{2\pi \mu_{rel}}{b \cdot \delta} \frac{aV_0 \omega}{E_{Stoß}} \frac{aV_0}{E_{Stoß}} \int_{\sigma}^{E_0 + E_{Stoß}} y(\varepsilon) \left[\frac{\sin(k-k_0)R}{(k-k_0)R} - \frac{\sin(k+k_0)R}{(k+k_0)R} \right]^2 \frac{1}{\nu(\varepsilon)^3} \begin{cases} e^{-\nu r_{min}} \left(1 + \nu r_{min} + \frac{1}{2}\nu^2 r_{min}^2\right) \\ 1 \end{cases} d\varepsilon$$

$$\text{mit} \quad \nu = 2b + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 \mu_{rel} \cdot V_0 \cdot x_0(E_{Stoß})}{2b\delta\, \varepsilon_{Stoß}} \quad ; \quad r_{min} = \frac{1}{b} \ln \frac{aV_0}{E_{Stoß}} \tag{185}$$

$kR = \omega\sqrt{1+\varepsilon}$ sowie ε den Energien in Vielfachen der Potentialtopftiefe V_o.

Hieraus erkennt man zunächst folgende qualitativen Kennzeichen des Dissoziationswirkungsquerschnitts :

i) Der Einfluß der Molekülstruktur zeigt sich besonders in dem Faktor $y(\varepsilon)$ (siehe (90) und Abb. 11). Anschaulich ausgedrückt, je näher der erste virtuelle Zustand des Moleküls an der Grenze des Kontinuums liegt, desto leichter dissoziiert das Molekül. Weil der Integrand in (185) für kleine ε seinen größten Wert hat, gilt diese Aussage relativ unabhängig von der Stoßenergie für praktisch alle Terme bis auf den höchsten. (Dann ist der sin-Faktor ebenfalls sehr von der genauen Termlage abhängig und beeinflußt das Ergebnis. Ferner ändert sich mit der Lage des letzten Terms der Energiesprung ins Kontinuum ziemlich stark, so daß über den Faktor und Exponenten ν ein gegenteiliger Einfluß wirksam wird. Für E_{14} gelten aber alle quantitativen Angaben sowieso nur beschränkt, weil die Rechenmethode fragwürdig wird.) Ferner kennzeichnet $y(\varepsilon)$ den Anstieg des Wirkungsquerschnitts an der Schwelle.
Wenn die Molekülstruktur beim realen Molekül keine Rolle spielt, ist $y(\varepsilon) \approx 1$ zu setzen.

ii) Die Abhängigkeit von der Stoßenergie bei einem bestimmten Molekülzustand ε_o ist qualitativ ähnlich wie bei Anregung diskreter Terme. Zunächst erfolgt starker Anstieg, weil r_{min} und ν abnehmen sowie immer mehr Kontinuumszustände erreichbar sind (Wachsen des Integrationsbereichs). Weil der Energiesprung jedoch größer ist als zwischen diskreten Termen, werden merkliche Werte von σ_{Diss} erst bei größeren Stoßenergien möglich. Wir wählen als Beispiel $E_o = -\frac{1}{2} V_o$, was etwa dem 10. angeregten Term im Kasten bzw. dem 4. angeregten Zustand im H_2-Molekül entspricht. Dann erhält man (vereinfachende Zusatzannahmen: $y(\varepsilon)[\sin\dots]^2$ im ε-Mittelwert $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{kR - k_o R}\right)^2$ mit $kR \approx 15\pi$ dem Wert an der Kontinuumsgrenze; Integrationsreichweite $\varepsilon_o + \varepsilon_{Stoß} = 1{,}5$; mittlerer Energiewert bei der Berechnung von ν an der Stelle $\varepsilon \approx 0{,}1$; $\delta = 1$. Diese Vereinfachungen sind in allen folgenden Rechnungen enthalten.)

$$\sigma_{Diss}(E_{Stoß}, E_{ro}) = \sigma(\alpha) \approx \frac{2\pi \mu_{red} a V_o \omega}{b} \cdot \frac{1{,}5}{2 \cdot (5\pi)^2} \cdot \frac{\alpha}{\nu^3} \begin{cases} e^{-\nu r_{min}} \left(1 + \nu r_{min} + \frac{1}{2}\nu^2 r_{min}^2\right) \\ 1 \end{cases} \qquad (186)$$

Tabelle 8

$E_{Stoß}$ [eV]	5	6	10	15	20	30	60
$\sigma_{Diss}(E_{Stoß})$ $[a_o^2]$	$0,8 \cdot 10^{-17}$	$4 \cdot 10^{-14}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-1}$	2,2

Für diesen Fall erfolgt erst bei $E_{Stoß} \approx$ 150 eV eine Abnahme des Wirkungsquerschnitts. Bei höheren Termen und kleineren Energieübertragungen liegt das Maximum bereits bei kleineren Stoßenergien (man erinnere sich der diskreten Anregungen, wo die Abnahme bereits bei $\approx$ 10 eV erfolgt; dies gilt analog für die Dissoziation von höheren Molekülzuständen aus).

iii) Die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts vom Anregungszustand E_o des Moleküls ist dreifach:
Der sin-Faktor wächst mit höherer Termlage an, der Integrationsbereich nimmt bei gleicher Stoßenergie mit höherer Anregungsstufe zu und schließlich ist der Einfluß von ε_o auf die relative Wellenzahländerung beim Sprung in das Kontinuum sehr stark: über $\nu = \nu(\varepsilon_o)$ hängt σ_{Diss} stark davon ab, wieviel Energie das stoßende Atom abgeben muß, um das Molekül zu spalten.

Als Zahlenbeispiel betrachten wir einen Stoß mit der relativen Energie $E_{Stoß}$ = 6 eV auf Moleküle in verschiedenen Anregungsstufen E_o.

Tabelle 9

E_o [eV]	-4,8	-2,4	-1,2	-0,6
$\approx$ n. Anregungsterm im Kasten	0	10	13	14
$\approx$ n. Anregungsterm im H_2-Molekül	0	5	8	10
$\sigma_{Diss}(E_o)$ $[a_o^2]$	$2 \cdot 10^{-43}$	$4 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-3}$	15

Während vom Grundzustand aus praktisch überhaupt nichts dissoziiert , erreicht für den letzten Kastenterm $\sigma \approx 4 \cdot 10^{-16}$ cm^2 , also für noch kleinere Energiesprünge , wie sie im realen Molekül vorkommen , evtl . $\sigma \approx 10^{-14}$ cm^2 . Diese starke Abhängigkeit von der Bindungsenergie ermittelte auch PETZOLD [10] mit seinem ganz andern Wechselwirkungspotential . Während er für kleine Bindungsenergien dieselbe Größenordnung erhält, sinken die Werte für tiefe Zustände nicht so stark ab , was jedoch an den Abschätzungen [l. c. §4] liegen dürfte . Für den beträchtlichen Wert bei kleinen Bindungsenergien sprechen Abschätzungen des Rekombinations-Koeffizienten (MOSES, WU, BAUER, PETZOLD u. a.) bzw. die Beobachtungen der Dissoziation hinter Stoßwellen . Auch HERZFELD [41] kommt zu dem Ergebnis , daß praktisch nur die höchsten Terme zur Dissoziationsrate beitragen .

Wie man aus den beiden letzten Tabellen und aus den Ergebnissen bei diskreter Anregung erkennt , erhält man einen merklichen , d. h. mit der diskreten Anregung vergleichbaren Dissoziationswirkungsquerschnitt , wenn das stoßende Teilchen nur einen Bruchteil seiner Energie zu übertragen braucht ; bei tieferen Termen etwas mehr als bei höheren .

$$E_{Stoß} \gtrsim 4 \text{ bis } 6 \cdot \Delta E \tag{187}$$

Weil $\Delta E \approx |E_o|$, erhält man merkliche Dissoziation vom n. und höheren Anregungszuständen des realen H_2-Moleküls bei Energien $E_{Stoß}$ und entsprechenden Temperaturen nach Tab. 10 .

Tabelle 10

n	10	8	4	1	0
$E_{Stoß}$ [eV] $\gtrsim$	2,5	5	12	20	30
T [10^3 °K] $\gtrsim$	14	29	70	115	170

Extrapolation des Modells ergibt bei einer Bindungsenergie von $\approx$ 0, 04 eV des letzten Terms merkliche Dissoziation von hier aus bei $\approx 900^{\circ}$K .

Wir bemerken , daß für diskrete Anregungsprozesse zwischen höheren Termen auch $\sigma_{n \to m}$ in die Größenordnung von σ_{Diss} kommt . So ist z. B. $|V_{13,14}/V_{0,1}|^2 \approx 5,3 \cdot 10^4$. Bei einem Abstand von etwa 0,5 eV (Kasten) folgt bei $E_{Stoß} = 5$ eV somit etwa

$$\sigma_{13,14} \approx 7\,[a_0^2] \approx 2\,[10^{-16}\,cm^2] \tag{188}$$

Bei hochangeregten Molekülen ist also nicht nur die Dissoziationswahrscheinlichkeit beträchtlich , sondern auch die Abregungswahrscheinlichkeit .

Die starke Abnahme des Wirkungsquerschnitts mit sinkender Molekülanregung zeigt ferner , daß der Weg über mehrere Zwischenstufen schneller zur Dissoziation führen kann als der direkte Prozess. Das bedeutet eine effektive Vergrößerung von σ_{Diss} aus tiefen Molekülzuständen in Gasen mit innerem Gleichgewicht , deren Größe quantitativ in diesem Modell zu untersuchen wäre .

Schließlich sei noch erwähnt , daß insbesondere die kleinen Wirkungsquerschnitte unterschätzt sein werden . Denn erstens einmal liefert nach früheren Überlegungen die Quantenmechanik etwas größere Werte ; zweitens tragen infolge der Unsymmetrie des Potentials Dissoziationen mit Drehimpulsänderungen des Moleküls bei ; eine geringe Änderung in b oder a ergab eine mögliche Vergrößerung der Wirkungsquerschnitte . Dies könnte einen Faktor 10 bis 20 ausmachen . Bei den großen σ_{Diss} -Werten ist zu beachten , daß sie durch Verbesserung der d. w. -Näherung möglicherweise kleiner werden , da sie schon in die Größenordnung des elastischen Wirkungsquerschnitts ragen . Die Wellenfunktion im elastischen Kanal wird daher stärker durch die Übergänge beeinflußt als in der d. w. -Näherung vorausgesetzt .

Meinem verehrten Lehrer , Herrn Professor Dr. G. LUDWIG , danke ich sehr für die Anregung und ständige Förderung dieser Arbeit . Für zahlreiche kritische Diskussionen danke ich Herrn Dipl. Phys. R. WRZESINSKI und Herrn Dr. J. PETZOLD .

Literaturverzeichnis

1 CRAGGS, MASSEY , Handbuch der Physik , 37 , 1 ; 1959 , S . 339

2 D. WEICK , Forschungsbericht Lu 29/8 , Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin , 1959

3 siehe z. B. HIRSCHFELDER , CURTISS , BIRD , Molecular Theory of Gases and Liquids , 1954 ; siehe dort zahlreiche Literaturangaben und Ergebnisse

MARGENAU , EVETT , Phys. Rev . 90 , 1953 , 1021

J. Chem. Phys . 21 , 1953 , 958

AROESTE , JAMESON , J. Chem . Phys . 30 , 1959 , 372

4 AMDUR , KELLS , DAVENPORT , J . Chem . Phys . 18 , 1950 , 1676

5 K. TAKAYANAGI , Proc. Phys . Soc . 70 A , 1957 , 349

6 J. O. HIRSCHFELDER , J. Chem . Phys . 6 , 1938 , 795

7 E. BAUER , J . Chem . Phys . 23 , 1955 , 1087 ; dort zahlreiche weitere Literatur

E. BAUER , H. SALKOFF , J . Chem . Phys . 30 , 1959 , 1614

8 K . TAKAYANAGI , J . Phys . Soc . Japan 14 , 1959 , 75 und einige frühere Arbeiten

9 R. N. SCHWARZ , K. F. HERZFELD , J . Chem . Phys . 22 , 1954 , 767

10 J . PETZOLD , Z . Phys . Chem . Neue Folge , Band 12 , 1957 , 77

11 E . BAUER , Phys . Rev . 85 , 1952 , 277

12 G. HERZBERG , Molecular Spectra , I , 1953

13 z. B. ZENER , TAKAYANAGI u. a.

14 J . O . HIRSCHFELDER , J . Chem . Phys . 4 , 1936 , 121

15 RYSCHIK-GRADSTEIN , Tafeln , 1957

16 H . A . KRAMERS , Grundlagen der Quantentheorie im "Hand- und Jahrbuch der Chemie" , 1938

17 HULTEN , Archiv f . Phys . 28 , 1942 , No . 5

18 MOTT , MASSEY , Theory of atomic Collisions , 1949

19 LIPPMANN , SCHWINGER , Phys . Rev . 79 , 1950 , 469

20 W . BRENIG , R. HAAG , Fortschritte d . Phys . 7 , 1959 , 183 , siehe hier auch weitere Literaturangaben zur formalen Streutheorie

21 E . GERJOUY , Phys . Rev . 109 , 1958 , 1806

22 J . M . JAUCH , Helv . Phys . Acta 31 , 1958 , 127 ; 661

23 A . G . TIXAIRE , Helv . Phys . Acta 32 , 1959 , 412

24 L . L . FOLDY , W . TOBOCMAN , Phys . Rev . 105 , 1957 , 1099

25 R . HAAG , Oberwolfach-Tagung , Herbst 1959

26 W . BRENIG , Nucl . Phys . 13 , 1959 , 333

27 H . ECKSTEIN , K . TANAKA , Phys . Rev . 104 , 1956 , 259

28 L . CASTILLEJO , J .C . PERCIVAL , M . J . SEATON , Proc. Roy. Soc . A 254 , 1960 , 259

29 S . SUNAKAWA , Progr. Theor. Phys . 14 , 1955 , 175

30 H . E . MOSES , Phys . Rev . 91 , 1953 , 185

31 COOLIDGE ,. JAMES , PRESENT , J . Chem . Phys . 4 , 1936 , 187

32 H . S . W . MASSEY , Handbuch der Physik 36 , 1956

33 J . M . JACKSON , N . F . MOTT , Proc . Roy . Soc . A 137 , 1932 , 703

34 JAHNKE-EMDE , Tafeln höherer Funktionen , 1948 , S . 231

35 LANDAU-LIFSCHITZ , Quantum-Mechanics , 1958

36 G . N . WATSON , Theory of BESSEL Functions , 1952

37 G . B . AIRY , Trans . Cambr . Phil . Soc . 6 , 1838 , 379-402 (7-stellig)
" " 8 , 1849 , 595-599 (5-stellig)

38 V . BLACKMAN , J . Fluid . Mech , 1 , 1956 , 61

39 St. R . BYRON , J . Chem . Phys . 30 , 1959 , 1380

40 M . CAMAC , J . CAMM , J . KECK , C . PETTY , Avco Research Report 22 , 1958

41 K . F . HERZFELD , 8. Symposium on Combustion , 1959 , S . 27

42 AROESTE , JAMESON , II , J . Chem . Phys . 32 , 1960 , 374

43 S . F . BOYS , I . SHAVITT , Technical Report WIS - AF - 13 (1959) Univ . of Wisconsin Nav. Res. Lab. Dep. of Chem .

Lebenslauf

Am 28 . Februar 1930 wurde ich , Siegfried Karl Friedrich Großmann , einziger Sohn des Reichsbahninspektors Karl Großmann und seiner Ehefrau Minna , geb. Reimann , in Quednau bei Königsberg geboren . Ich wurde evangelisch getauft und erzogen . Seit dem zweiten Lebensjahr habe ich in Berlin gelebt .

Nach 12-jähriger Schulzeit bestand ich am 24 . Juni 1948 an der Eckener-Oberrealschule in Berlin-Mariendorf das Abitur . Vom WS 1948/49 bis zum SS 1951 studierte ich an der Pädagogischen Hochschule die allgemeinen Fächer Pädagogik , Philosophie , Psychologie und Soziologie sowie das Wahlfach Physik und die Grundstufenmethodik . Am 4 . März 1952 legte ich die Pädagogische und Fachwissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an den Berliner Schulen (1. - 9. Schuljahr) ab und trat anschließend in den Berliner Schuldienst als Schulamtsanwärter ein (1.3. bis 31. 10. 1952) .

Vom SS 1952 bis zum WS 1955/56 war ich an der Freien Universität Berlin immatrikuliert . Am 7 . Februar 1956 bestand ich das wissenschaftliche Staatsexamen in Physik und Mathematik als Hauptfächern , Philosophie als allgemeinem Fach und Chemie als Nebenfach .

Meiner Neigung folgend war ich von 1956 im Berliner Schuldienst tätig und besuchte das Studienseminar Zehlendorf . Dadurch konnte ich meine pädagogische Ausbildung mit der Assessorprüfung abschließen . Anschliessend unterrichtete ich mit voller Stundenzahl an der 1. Oberschule Wissenschaftlichen Zweiges , Berlin-Tempelhof .

Seit dem 10 . 10 . 1956 bin ich verheiratet und habe einen Sohn .

Meine wissenschaftliche Ausbildung erhielt ich vornehmlich durch Professor Ludwig am Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin , zuerst während des Studiums , dann als wissenschaftlicher Mitarbeiter an einem 3-jährigen Forschungsvorhaben über kybernetische Probleme und seit dem 1 . 1 . 1959 als wissenschaftlicher Assistent . In dieser letzten Zeit ist durch Anregung und Förderung meines Lehrers die vorliegende Dissertation über unelastische Molekülstreuung entstanden .